DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-1-43-55 УДК 006.82:543.08:543.51

# НОВЫЙ СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ СОСТАВА ХЛОРБЕНЗОЛА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОВЕРКИ И КАЛИБРОВКИ

<sup>©</sup> И. Ю. Ткаченко, А. Г. Будко, А. Ю. Михеева, А. И. Крылов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»),
г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ti@b10.vniim.ru

Поступила в редакцию – 12 января 2020 г., после доработки – 25 февраля 2020 г. Принята к публикации – 01 марта 2020 г.

Статья посвящена разработке стандартного образца состава хлорбензола, обеспечивающего метрологическую прослеживаемость результатов измерений к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208.

В работе рассмотрен косвенный метод определения чистоты исходного вещества, описаны основные этапы разработки стандартного образца и представлены результаты оценивания метрологических характеристик стандартного образца, в том числе исследования гомогенности и стабильности.

Стандартный образец состава хлорбензола имеет метрологические характеристики: массовая доля хлорбензола (от 993,0 до 999,8 мг/г); молярная доля хлорбензола (от 99,30% до 99,98%); относительная расширенная неопределенность аттестованных характеристик составляет 0.02% (при k=2).

Стандартный образец обеспечивает метрологическую прослеживаемость средств измерений и результатов измерений, предназначен для поверки, калибровки и градуировки.

**Ключевые слова:** хлорбензол, государственный первичный эталон, стандартный образец, метрологическая прослеживаемость, измерения, поверка, калибровка

# Ссылка при цитировании:

Новый стандартный образец состава хлорбензола для обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений, поверки и калибровки / И. Ю. Ткаченко [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16. № 1. С. 43—55. DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-1-43-55.

# For citation:

Tkachenko I.Y., Budko A.G., Mikheeva A.Y., Krylov A.I. The new certified reference material of chlorobenzene as a means of providing the metrological traceability for calibration and measurements. Measurement standards. Reference materials. 2020;16(1): 43–55. DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-1-43-55 (In Russ.).



DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-1-43-55

# THE NEW CERTIFIED REFERENCE MATERIAL OF CHLORBENZENE AS A MEANS OF PROVIDING THE METROLOGICAL TRACEABILITY FOR CALIBRATION AND MEASUREMENTS

© I. Y. Tkachenko, A. G. Budko, A. Y. Mikheeva, A. I. Krylov

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), Sankt Petersburg, Russia E-mail: ti@b10.vniim.ru

Received - 12 January, 2020. Revised - 25 February 2020. Accepted for publication - 01 March, 2020.

The article is devoted to the development of a reference material of chlorobenzene composition, providing metrological traceability of measurement results to the State primary measurement standard of units of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of organic components in liquid and solid substances and materials based on liquid and gas chromatography-mass spectrometry with isotopic dilution and gravimetry GET 208-2014.

The paper considers an indirect method for determining the purity of the starting substance, describes the main stages of development of the reference material, and presents the results of the evaluation of the reference material metrological characteristics, including studies on homogeneity and stability.

The reference material of the composition of chlorobenzene has the following metrological characteristics: mass fraction of chlorobenzene (from 993.0 to 999.8 mg/g); molar fraction of chlorobenzene (from 99.30% to 99.98%); the expanded uncertainty of the certified characteristics is 0.02% (at k = 2).

The reference material ensures metrological traceability to units of measuring instruments and measurement results, and is intended for verification, and calibration and graduations.

**Keywords:** chlorbenzene, state primary standard, certified reference material, metrological traceability, measurements, calibration

# Введение

Хлорбензол – летучее органическое соединение, представляющее собой бесцветную жидкость с характерным запахом (миндалевидным или подобным запаху нафталиновых шариков и бензола) [1]. Хлорбензол свободно растворяется в липидах и различных органических растворителях, плохо растворим в воде [2, 3]. При взаимодействии с водой образует азеотропную смесь. Физико-химические свойства хлорбензола приведены в справочной литературе [4, 5]. Хлорбензол является важным продуктом органического синтеза. широко применяется при производстве пестицидов, фенола, дихлорбензолов и некоторых красителей. Хлорбензол используется в процессе синтеза поликарбонатов и часто содержится в полимере в остаточных количествах, может мигрировать в водную и воздушную среды из готовых изделий, а также поступать в окружающую среду в рамках технологических процессов.

Хлорбензол оказывает наркотическое действие, влияет на кровь и кроветворные органы, вызывает острые отравления и хронические интоксикации, обладает кумулятивным эффектом. Основное поступление хлорбензола в организм человека происходит через дыхательные пути, неповрежденные кожные покровы и желудочно-кишечный тракт путем употребления питьевой воды или пищи, загрязненных хлорбензолом. В соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 [6] хлорбензол классифицируется как умеренно опасное вещество (3-й класс опасности). Предельно допустимая концентрация хлорбензола в воздухе рабочей зоны -100/ 50 мг/м<sup>3</sup>, в атмосферном воздухе – 0,1/0,1 мг/м<sup>3</sup> (в числителе - максимальная разовая, в знаменателе - среднесменная или среднесуточная) [6], в питьевой воде и воде водоемов хозяйственно-бытового пользования —  $0,02 \text{ мг/дм}^3$  [7].

Некоторые принятые в Российской Федерации методики (методы) измерений, требующие применения



стандартного образца состава хлорбензола (СО), представлены в табл. 1.

Таким образом, разработка стандартного образца состава хлорбензола безусловно актуальна для целей государственного экологического контроля, надзора в сфере защиты прав потребителей и бла-

гополучия человека, профпатологии и экологии человека, а также для обеспечения Технических регламентов Таможенного союза ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки», ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков», ТР ТС 008/2011 «О безопасности

Таблица 1. Методики измерений с использованием хлорбензола

Table 1. Methods by using Chlorobenzene

	Метрологические >			
Наименование МИ	Диапазон измерений	Границы от- носительной погрешности измерений, %	к СО	
ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007 Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 1. Отбор проб методом прокачки	0,0005–100 мг/м³	25	Хлорбензол, для хроматографии	
ГОСТ Р ИСО 16200-1-2007 Качество воздуха рабочей зоны. Отбор проб летучих органических соединений с последующей десорбцией растворителем и газохроматографическим анализом. Часть 1. Отбор проб методом прокачки	1–1000 мг/м³	25	Хлорбензол, для хроматографии	
МУК 4.1.1205—03 Газохроматографическое определение бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-ксилолов, о-ксилола, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола и нафталина в воде	0,005-20 мг/дм <sup>3</sup>	13,2	Хлорбензол по ГОСТ 646–84	
МУК 4.1.739—99 Хромато-масс-спектрометрическое определение бензола, толуола, хлорбензола, этилбензола, о-ксилола, стирола в воде	0,005-2,0 мг/дм <sup>3</sup>	20	Хлорбензол по ГОСТ 646–73	
МУ 2776—83 Методические указания по фотометрическому измерению концентраций хлорбензола и бромбензола в воздухе рабочей зоны	2,5-100 мг/м <sup>3</sup>	25	Хлорбензол по ГОСТ 13488-78*	
МУК 4.1.598—96 Методические указания по газохроматографическому определению ароматических, серосодержащих, галогенсодержащих веществ, метанола, ацетона и ацетонитрила в атмосферном воздухе	0,001-0,05 мг/м³	19,7	Хлорбензол по ГОСТ 646–73	
МУ 2215—80 Методические указания на газохроматографическое определение бензола, хлорбензола, 1,2- и 1,4-дихлорбензола, 1,2,4-трихлорбензола, 1,2,4,5-тетрахлорбензола в воздухе промышленных предприятий	2,5-100 мг/м³	20	Хлорбензол, для хроматографии	

Окончание табл. 1 End of tabl. 1

	Метрологические >		
Наименование МИ	Диапазон измерений	Границы от- носительной погрешности измерений, %	Требования к СО
МУК 4.1.2114—06 Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана, хлорбензола в биосредах (моча) газохроматографическим методом	0,044-2,0 мкг/см³	16	ГСО 7142–95
МУК 4.1.2112—06 Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана, хлорбензола в биосредах (кровь) газохроматографическим методом	0,011-0,200 мкг/ см³	15,4	ГСО 7142–95
ГОСТ 33342—2015 Нефть. Методы определения органического хлора	0–50 ppm	2 ppm (воспроизводи- мость)	ГСО 3308-85 или ГСО 7142-95
ГОСТ Р 52247–2004 Нефть. Методы определения хло- рорганических соединений	0-50 ppm	2 ppm (воспроизводи- мость)	ГСО 3308-85 или ГСО 7142-95

<sup>\*</sup>ГОСТ отменен без замены, см. ИУС 8-1986

игрушек», ТР ТС 009/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты».

Отдельной крайне важной метрологической задачей является первичная и периодическая поверка и/ или калибровка средств измерений (СИ). В соответствии с действующими нормативными документами проведение процедуры поверки анализаторов хлора в нефтепродуктах требует применения ГСО 7142—95 СО состава хлорбензола [8—13]. На текущий момент, согласно данным Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, выпуск данного СО прекращен, при этом аналогичные коммерчески доступные продукты также отсутствуют. В сложившихся обстоятельствах очевидно, что разработка СО состава хлорбензола является необходимым условием функционирования существующей системы обеспечения единства измерений.

В соответствии с международным соглашением CIPM MRA [14] обеспечение единства измерений реализуется посредством сличений национальных эталонов соответствующих единиц величин. В Российской Федерации решение данной задачи в области органического анализа находится в сфере компетенции и применения Государственного первичного эталона

ГЭТ 208<sup>1</sup>, который предназначен для воспроизведения, хранения и передачи единиц величин содержания органических компонентов [15]. Важно заметить, что в области органического анализа формирование цепочек метрологической прослеживаемости начинается с чистых органических веществ с аттестованным значением массовой (молярной) доли основного компонента. Например, в нашем случае, с хлорбензола.

# Экспериментальная часть

Все аналитические измерения в рамках аттестации чистого вещества хлорбензола были выполнены на оборудовании, включенном в состав ГЭТ 208 [16].

Для характеризации материала СО использовали традиционный, международно признанный косвенный метод определения чистоты органических соединений – метод «массового баланса», который предполагает измерение

<sup>1</sup>ГЭТ 208-2014. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Офиц. сайт]. URL: https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397896



в чистом органическом веществе содержания четырех вероятных групп примесей (родственные соединения, летучие органические соединения, нелетучие вещества и вода) и последующий расчет массовой доли основного компонента по формуле «100% минус сумма примесей» [17–18]. Данный метод рекомендован Консультативным комитетом по количеству вещества Международного комитета мер и весов (CIPM CCQM)<sup>2</sup> и успешно реализуется национальными метрологическими институтами разных стран [11–12], в том числе ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.

В качестве материала для разрабатываемого СО использовали чистое органическое вещество—хлорбензол по ТУ 2631-028-44493179-99 (массовая доля основного компонента—99,9%), страна происхождения—Россия.

Идентификация основного компонента была выполнена методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) с использованием библиотеки масс-спектров NIST 14 и хроматографических индексов удерживания.

Определение массовой доли примесей родственных соединений (РС) и летучих органических соединений (ЛОС) было выполнено методом ГХ/МС. Условия выполнения измерений представлены в табл. 2.

Определение массовой доли примесей нелетучих соединений (НС) было выполнено методами термогравиметрии (ТГА) и гравиметрии. Условия выполнения измерений методом ТГА приведены в табл. 3. Взвешивание выполняли на весах электронных специального класса точности GH-252.

Содержание воды в образце хлорбензола определяли методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру на установке Mettler Toledo C30 с использованием базовых настроек прибора.

Работы по созданию стандартного образца состава хлорбензола (ХлБ-ВНИИМ) были выполнены в соответствии с ГОСТ Р ISO Guide 34—2014<sup>3</sup> [21], ГОСТ 8.315—97 «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения» [22].

Таблица 2. Условия выполнения измерений содержания примесей PC и ЛОС методом ГХ/МС таble 2. Measurement conditions for related structure impurities (RSs) and volatile organic compounds (VOCs) by GC/MS

Хроматограф Agilent 7890В							
Колонка	HP5-MS, 30 m×0,25 mmlD×0,25 μm df						
Температура инжектора	280 °C						
Расход газа-носителя (гелий) в режиме постоянного пото- ка (Constant Flow)	1 см³/мин						
Режим газа-носителя	Постоянный поток (ConstantFlow)						
Режим ввода пробы	С делением потока 1/50 (Split 1/50)						
Температурная программа термостата колонки	40 °C (5 мин) – 10 °C/мин – 280 °C (35 мин)						
Задержка на выход растворителя	без задержки						
Объем пробы	1 мм³						
Macc-спектрометр Agilent 5977B							
Температура ионного источника	230 °C						
Температура квадруполя	150 °C						
Энергия ионизирующих электронов	70 Эв						
Режим регистрации	TIC m/z 33–550						

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Bureau International des Poids et Mesures, BIPM – http://www.bipm.org/en/about-us

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» имеет:

Свидетельство о признании системы менеджмента качества в соответствии со стандартом ISO 17034 (Свидетельство QSF-R63 от 02.10.2019 Форума качества КООМЕТ);

<sup>—</sup>Свидетельство о признании системы менеджмента качества в соответствии со стандартом ИСО/МЭК 17025 (Свидетельство QSF-R39 от 27.08.2015 Форума качества КООМЕТ) и аккредитован в соответствии с Федеральным законом «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» от 28.12.2013 № 412-ФЗ.

Таблица 3. Условия выполнения измерений содержания НС методом ТГА Table 3. Measurement conditions for non-volatile compounds by TGA

Система синхронного термического анализа NETZCH Jupiter 449 F5					
Газ продувочный	воздух				
Газ защитный	воздух				
Скорость продувочного газа см <sup>3</sup> /мин	80				
Скорость защитного газа см <sup>3</sup> /мин	40				
Начальная температура печи, °С	25				
Выдержка при начальной температуре печи, мин	_				
Скорость нагрева, °С/мин	15				
Конечная температура печи, °С	110				
Выдержка при конечной температуре печи, мин	30				
Скорость охлаждения, °С/мин	40				
Материал тигля	Платина, корунд				
Объем тигля, см <sup>3</sup>	Не менее 0,2				
Масса пробы, мг 130–180					

# Результаты исследования и их обсуждение

1. Характеризация чистого вещества хлорбензола Идентичность основного компонента была подтверждена методом ГХ/МС на основании данных библиотеки масс-спектров NIST 14, в качестве подтверждающей информации использовались значения хроматографических индексов удерживания. Массспектр материала СО и соответствующий библиотечный масс-спектр представлены на рис. 1.

Совпадение масс-спектра аттестуемого вещества с библиотечным масс-спектром составило 93%. что полностью соответствует критерию надежной идентификации.

В соответствии с основными физико-химическими свойствами хлорбензол относится к группе органических соединений, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки), что позволяет выполнять определение примесей РС и ЛОС в рамках одного аналитического метода ГХ/МС.

Пример типичной масс-хроматограммы хлорбензола представлен на рис. 2.

В результате исследований были обнаружены пять примесных компонентов ЛОС и РС: бензол, толуол, 1,3-дихлорбензол, 1,4-дихлорбензол и 1,2-дихлорбензол. Предварительные измерения содержания примесей РС и ЛОС для определения диапазона построения градуировочных характеристик были выполнены методом нормализации. Высокоточные измерения примесей РС и ЛОС выполнены методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали орто-фтортолуол. В качестве стандартов были выбраны: для бензола – бензол, для толуола-толуол, для изомерных дихлорбензолов – 1,2-дихлорбензол. Точечные градуировочные характеристики были построены в соответствии с ожидаемым количеством обнаруженных примесей.

Содержание примесей НС измерено методом ТГА. Метод основан на испарении навески хлорбензола в условиях контролируемого нагрева образца в токе инертного газа и измерении массы навески после завершения анализа. В качестве альтернативного был использован гравиметрический метод. Для этого навеску хлорбензола упаривали при температуре 250 °C и атмосферном давлении, что гарантировало исчерпывающее удаление воды и ЛОС. Навеску взвешивали до и после упаривания на весах специального класса точности.

Обобщенные результаты измерений массовой доли примесных компонентов в чистом органическом веществе хлорбензоле (по группам примесей и суммарно) представлены в табл. 5.

Learn Learn Learn Learn Learn Learn



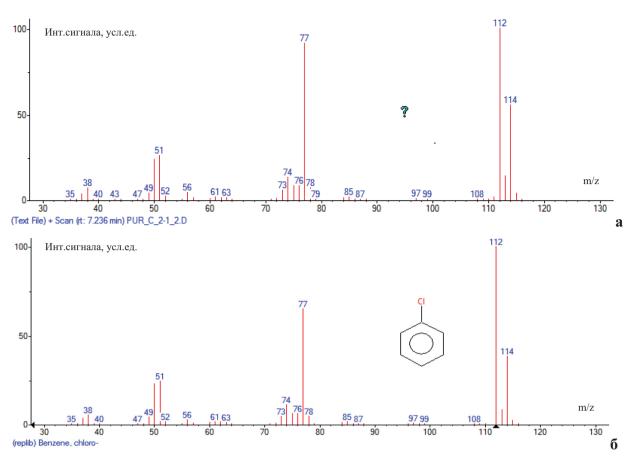


Рис. 1. Масс-спектры: аттестуемого вещества (а), хлорбензола из библиотеки масс-спектров NIST 14 (б) Fig. 1. Mass spectra: pretender (a), Chlorobenzene from the NIST 14 (6)

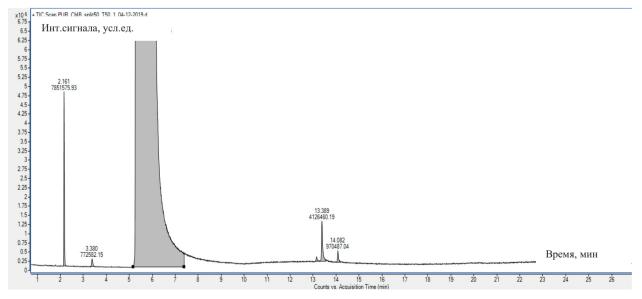


Рис. 2. Масс-хроматограмма хлорбензола: 2,16 – бензол; 3,38 – толуол; 6,05 – хлорбензол; 13,14–1,3-дихлорбензол; 13,39-1,4-дихлорбензол; 14,08-1,2-дихлорбензол

Fig. 2. Mass-chromatogram of Chlorobenzene: 2,16 – Benzene; 3,38 – Toluene; 6,05 – Chlorbenzene; 13,14–1,3- Dichlorbenzene; 13,39-1,4- Dichlorbenzene; 14,08-1,2- Dichlorbenzene

Таблица 5. Результаты измерений массовой доли примесей в хлорбензоле Table 5. Mass fraction of impurities in Chlorobenzene

Измеряемая величина	Значение массовой доли примеси (суммарно), мг/г	Стандартная неопределенность, мг/г
Массовая доля примесей РС и ЛОС (суммарно), $w_{I(PC+ЛОС)i}$	0,192	0,037
Массовая доля примесей HC, $w_{2(HC)}$	менее 0,005	*
Массовая доля примеси воды, $w_{3(H_2O)}$	0,091	0,003

<sup>\*</sup> Значение стандартной неопределенности от измерения массовой доли примеси НС при расчете суммарной стандартной неопределенности было приято равным 0,003 мг/г.

Массовую долю основного компонента,  $w_{B}$ , вычисляли методом «массового баланса» по формуле

$$w_B = 1000 - \sum_{n=1}^{3} \sum_{i=1}^{k_n} w_{ni}, \tag{1}$$

где  $W_B$  – массовая доля основного компонента В в чистом органическом веществе, мг/г;

 $w_{ni}$  – массовая доля i-го примесного компонента в n-ой группе примесей, мг/г;

n – количество групп примесей (3);

 $k_n$ -количество компонентов в n-ой группе (от 1 до 5);  $\sum_{n=1}^3 \sum_{i=1}^{k_n} w_{ni}$ -сумма массовых долей примесных компонентов всех групп, вычисляемая по формуле

$$\sum_{n=1}^{3} \sum_{i=1}^{k_n} w_n i = \sum_{i=1}^{k_1} w_{1(PC+\text{JOC})_i} + w_{2(\text{HC})} + w_{3(HzO)},$$
 (2)

где  $w_{I(PC+\mathrm{JOC})i}$  – массовая доля i-го примесного компонента ЛОС и/или РС, мг/г;

 $w_{2({
m HC})}$  – массовая доля нелетучих примесей, мг/г;  $w_{3(H_2O)}$  – массовая доля воды, мг/г.

Массовая доля основного компонента составила  $w_B = (1000-0.283) = 999.717 \text{ мг/г}.$ 

Суммарную стандартную неопределенность результатов измерений массовой доли хлорбензола  $u_{\scriptscriptstyle W}$  (в мг/г) оценивали по формуле

$$u_w = \sqrt{u(w_{\text{PC+JIOC}})^2 + u(w_{\text{HC}})^2 + u(w_{\text{H2O}})^2},$$
 (3)

где  $u(w_{\rm PC+JOC})$  – стандартная неопределенность измерения массовой доли PC и ЛОС, мг/г;

 $u(w_{
m H_2O})$  – стандартная неопределенность измерения массовой доли воды, мг/г;

 $u(w_{\rm HC})$  – стандартная неопределенность измерения массовой доли нелетучих соединений, мг/г.

Расчет молярной доли основного компонента выполняли по формуле

$$x_{B} = 100 - \sum_{n=1}^{2} \sum_{i=1}^{k_{n}} x_{ni}, \tag{4}$$

где  $x_B$  – молярная доля основного компонента В в чистом органическом веществе,%;

 $x_{ni}$  – молярная доля i-го примесного компонента в n-ой группе примесей, %;

n – количество групп примесей (2);

 $k_n$ -количество компонентов в n-ой группе (от 1 до 5). Молярную долю примесей (суммарно) в хлорбензоле вычисляли по формуле

$$\sum_{n=1}^{2} \sum_{i=1}^{k_n} x_{ni} = \sum_{i=1}^{k_1} x_{1(PC+\text{JIOC})_i} + x_{2(H:O)}, \quad (5)$$

где  $x_{1(PC+\mathrm{ЛОС})i}$  – молярная доля i-го примесного компонента ЛОС и РС, %;

 $x_{2(H,O)}$  – молярная доля воды, %.

Результаты характеризации чистого вещества хлорбензола приведены в табл. 6.

2. Исследование однородности материала СО и оценивание стандартной неопределенности от неоднородности

Оценивание стандартной неопределенности от неоднородности материала СО по показателям «массовая доля РС и ЛОС» и «массовая доля воды» проводили одновременно с определением аттестованного значения. Дизайн эксперимента был составлен в соответствии со схемой однофакторного дисперсионного анализа ANOVA [17, 18].

Значение стандартной неопределенности от неоднородности СО составило  $u_h=0.005~\rm Mг/r$ , значение относительной стандартной неопределенности от неоднородности материала СО составило 0,0005%. По результатам исследований сделан вывод о том, что статистически значимого изменения за период исследования однородности не обнаружено, партия СО признана однородной ( $F < F\kappa p$ .).

3. Исследование стабильности материала СО и оценивание стандартной неопределенности от нестабильности



Таблица 6. Результаты характеризации чистого вещества хлорбензола Таble 6. Characterization of pure substance Chlorobenzene

Наименование вещества	Хлорбензол
Массовая доля основного компонента, мг/г	999,72 ± 0,10
Массовая доля воды, мг/г	0,091 ± 0,006
Массовая доля примеси нелетучих соединений, мг/г	< 0,005
Массовая доля примеси летучих органических соединений и родственных соединений (суммарно), мг/г	0,192 ± 0,074
Молярная доля основного компонента, %	99,918 ± 0,011

Для установления срока годности СО, условий его хранения и применения, а также стандартной неопределенности от долговременной нестабильности использовали метод ускоренного старения (изохронный метод). Для расчета времени старения ( $\tau$ , сут) использовали уравнение Вант-Гоффа [19]

$$\tau = \frac{T}{2^{\frac{t-t_0}{10}}},\tag{6}$$

где T- назначаемый срок годности CO, сутки;  $t_o-$  температура хранения CO, °C; t- критическая температура испытания материала CO, °C.

В качестве индикаторов нестабильности материала СО приняли те же показатели, что и при исследовании однородности. Результаты измерений массовой доли РС и ЛОС и массовой доли воды, полученные при оценивании неопределенности от долговременной нестабильности, были обработаны методом линейной

аппроксимации [20]. Полученные данные представлены в табл. 7 и 8. а также на рис. 3 и 4 в графическом виде.

По результатам исследований установлен срок годности СО 3 года.

# 4. Результаты аттестации (сертификации) СО состава хлорбензола

Суммарную стандартную и расширенную неопределенность аттестованного (сертифицированного) значения СО состава хлорбензола рассчитывали по формулам общего вида

$$u_{w_B} = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2}$$
 (7)

И

$$U = 2 \times u_{w_B},\tag{8}$$

где  $u_{w_B}$  – суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения, %;

U – расширенная неопределенность от способа аттестации CO,% (при k = 2);

Таблица 7. Результаты оценивания стандартной неопределенности от нестабильности СО (сумма примесей ЛОС и РС, мг/г)

Table 7. Stability assessment (the sum of VOCs and RSs, mg/g)

Nº	Старение Т, сутки	$d=w_{1i}-w_{0i}$	$d^2$	$d^2/2$	Sr	$d_i * t_i$	$t_i^2$	Sa
1	1	0,0035697	1,27.10-5	6,37.10-5		0,00357	1	
2	6	0,0056433	3,18.10-5	1,59·10 <sup>-5</sup>		0,0339	36	
3	11	0,0108823	1,18.10-4	5,9.10-5	0.005	0,1197	121	0.00010
4	16	0,0094185	8,87.10-5	4,44.10-5	0,005	0,1507	256	0,00012
5	21	0,0003659	1,34·10 <sup>-7</sup>	6,69.10-8		0,00768	441	
6	26	0,0028291	8,00.10-6	4,00.10-6		0,07356	676	
счет	6		сумма	1,30.10-4	сумма	0,38907	1531	

Таблица 8. Результаты оценивания стандартной неопределенности от нестабильности СО (примесь воды, мг/г)

Table 8. Stability assessment (water, mg/g)

Nº	Старение Т, сутки	$d=w_{1i}-w_{0i}$	$d^2$	$d^2/2$	Sr	$d_i * t_i$	$t_i^2$	Sa
1	1	0,0013	1,69·10-6	8,45.10-7		0,0013	1	
2	6	0,0157	2,46.10-4	1,23.10-4		0,0942	36	
3	11	0,023	5,29.10-4	2,65.10-4	0.011	0,2530	121	0.00027
4	16	0,0025	6,25.10-6	3,13.10-6	0,011	0,04	256	0,00027
5	21	0,0012	1,44·10 <sup>-6</sup>	7,20·10 <sup>-7</sup>		0,0252	441	
6	26	0,0189	3,57·10-4	1,79.10-4		0,4914	676	
счет	6		сумма	5,71.10-4	сумма	0,9051	1531	

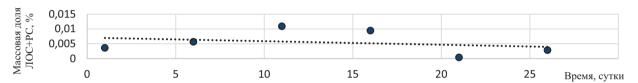


Рис. 3. Результаты исследования долговременной стабильности для CO состава хлорбензола по величине массовой доли суммы PC и ЛОС

Fig. 3. The long-term stability profile of RSs and VOC in Chlorbenzene

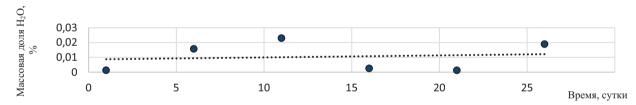


Рис. 4. Результаты исследования долговременной стабильности для CO состава хлорбензола по величине массовой доли воды

Fig. 4. The long-term stability profile of water in Chlorbenzene

 $u_{char}$  – стандартная неопределенность от способа аттестации (характеризации) СО, %;

 $u_h$ -стандартная неопределенность от неоднородности CO, %;

 $u_{\it stab}$  – стандартная неопределенность от нестабильности CO,%.

Нормированные метрологические характеристики разработанного СО приведены в табл. 9.

# Заключение

С применением ГЭТ 208 был выполнен полный комплекс исследований чистого органического вещества

хлорбензола, а также проведены разработка и испытания СО состава хлорбензола в целях утверждения типа. Новый тип СО состава хлорбензола будет коммерчески доступен для российских и зарубежных пользователей после утверждения и внесения в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФИФ ОЕИ) во втором квартале 2020 г.

Разработанный СО обеспечивает метрологическую прослеживаемость результатов измерений, калибровки и поверки к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной)



Таблица 9. Нормированные метрологические характеристики CO Table 9. Standardized metrological characteristics of CRM

Индекс СО	Наименование аттестуемой характеристики, ед. изм.	Интервал допускае- мых аттестованных значений	Относительная расширенная неопределенность аттестованного значения СО при $k=2,\%$	
Vae Dillana	молярная доля хлорбензола, %	99,30–99,98	0,02	
Хлб-ВНИИМ	массовая доля хлорбензола, мг/г	993,0–999,8	0,02	

<sup>\*</sup>Соответствует границам допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения CO  $\pm\delta$  (в %) при P = 0,95

ной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208 и единицам СИ.

# Вклад соавторов

Ткаченко И.Ю.: определение замысла и методологии статьи, сбор и анализ литературных данных, критический анализ экспериментальных данных, изготовление СО, подготовка комплекта документов по разработке

и испытаниям СО, подготовка первоначального варианта и доработка текста статьи.

Будко А.Г.: сбор литературных данных, разработка CO, получение, анализ и обработка экспериментальных данных, перевод на английский язык.

Михеева А. Ю.: разработка дизайна экспериментальных исследований, испытания СО, редакция текста статьи, перевод на английский язык.

Крылов А. И.: формирование концепции работы и постановка исследований, критический анализ результатов и редактирование материалов статьи.

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. Исследование международного опыта выполнения измерений в области определения массовой концентрации хлорбензола в водных и воздушной средах и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды хлорбензола, содержащегося в изделиях из поликарбоната, в целях применения и исполнения требований технических регламентов евразийского экономического союза и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования требованиям, установленным к данному показателю в технических регламентах Евразийского экономического союза: Отчет о НИР (промежуточ., этап 1) / ГП НПЦГ: Сычик С.И.; Ивашкевич Л.С. [и др.]. Минск. 108 с. Библиогр.: 119 с. Договор № Н-16/48 от 18 июня 2019 //ЕЭК [офиц. сайт] URL: http://www.eurasiancommission.org/ru/NIR/Lists/List/ Attachments/269/%D0 %A5 %D0 %BB%D0 %BE%D1 %80 %D0 %B1 %D0 %B5 %D0 %B7 %D0 %BE%D0 %BE%D0 %B0 %D0 %B5.pdf.
- 2. Тоня В.А., Столянова А.Г., Островская Е.Г., Дерикот И.В., Тихонова Т.В., Севастьянова Т.А., Просенюк С.Н. Актуальные проблемы санитарно-гигиенической оценки полимерных материалов для упаковки пищевых продуктов // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2006. No 1(3). C. 128–133.
- 3. Chlorobenzene // Pubchem [сайт] URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7964.
- 4. Большой энциклопедический словарь. Химия. М.: Научное издательство «Большая Российская Энциклопедия», 2000. 1456 с.
- 5. Рабинович В. А., Хавин З. Я., Сажин Б. И. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
- 6. ГОСТ 12.1.005—88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. М.: Стандартинформ, 2008. 49 с.
- 7. Ошин Л.А., Трегер Ю.А., Моцарев Г.В. и др. Промышленные хлорорганические продукты / Л.А. Ошин [и др.] // Справочник. под ред. Л.А. Ошина. М.: Химия, 1978. 654 с.
- 8. МП 02-241-2018 Анализаторы общего содержания серы и хлора ТС 0X-300. Методика поверки. ФГУП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2018.
- 9. МП 242-2010-2016 Анализаторы серы, азота и хлора серий 6000, 7000. Методика поверки. ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2018.
- 10. МП 242-1958-2016 Анализаторы хлора CLORA, CLORA 2XP, Методика поверки.
- 11. МП 242-1491-2013 Анализаторы хлора в нефти и нефтепродуктах MultiEA 5000. Методика поверки. ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2018.
- 12. МП 242-1314-2012 Анализаторы хлора, серы и азота универсальные модели ТОХ-100, NSX-2100H, NSX-2100V. Методика поверки. ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 2018.
- 13. МП 113-241-2009 Анализатор хлора CLORA. Методика поверки. ФГУП «УНИИМ», 2009 г.



- 14. The CIPM MRA: 2005 Interpretation document. CIPM 2005-06 V4. August 2018. Available at: https://www.bipm.org/utils/common/ documents/CIPM-MRA/CIPM-MRA-Interpretation-Document.pdf.
- 15. Joint BIPM, OIML, ILAC and ISO declaration on metrological traceability. 13 November 2018. Available at: https://www.bipm.org/ en/worldwide-metrology/bipm-oiml-ilac-iso joint declaration.html.
- 16. Westwood S. et al. Final report on key comparison CCQM-K55.C (L-(+)-valine): characterization of organic substances for chemical purity. Metrologia 2014;51(Tech Suppl):08010.
- 17. Mass balance method for the SI value assignment of the purity of organic compounds / S. Westwood et al. // Anal. Chem., 2013. Vol. 85. no 6. pp. 3118-3126. http://dx.doi.org/10.1021/ac303329k
- 18. Duewer D. L., Parris R. M. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials, NIST SP – 1012, 2004, 55 p. URL: https://archive.org/details/approachtometrol1012duew/page/12/mode/2up.
- 19. ГОСТ ISO Guide 35-2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М: Стандартинформ, 2016, 57 с.
- 20. РМГ 93-2015 ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М: Стандартинформ, 2011.
- 21. ГОСТ ISO Guide 34–2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. М.: Стандартинформ,
- 22. ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения (с Изменением N1). М.: Стандартинформ, 2015. 40 с.

### REFERENCE

- 1. Ivashkevich L. S. et all. The study of international experience in measuring the mass concentration of chlorobenzene in agueous and air environments and the development on this basis of a methodology for determining the level of migration, expressed in units of mass concentration, in the water and air environments of chlorobenzene contained in polycarbonate products, for use and execution the requirements of the technical regulations of the Eurasian Economic Union and the assessment of compliance of technical regulation facilities with the requirements established to this indicator in the technical regulations of the Eurasian Economic Union: research report. Minsk, GP NPCG, 2019, 119 pp. Available at: http://www.eurasiancommission.org/ru/NIR/Lists/List/Attachments/269/%D0 %A5 %D0 %BB%D0%BE%D1%80%D0%B1%D0%B5%D0%B7%D0%BE%D0%BB%20%D0%9E%D1%82%D1%87%D0%B5%D1%82%20 1 %20 %D1 %8D%D1 %82 %D0 %B0 %D0 %BF.pdf.
- 2. Tonia V. A. et all. Urgent problems of the sanitary-and-hygienic estimation of polymeric materials for packing foodstuff. Actual problems of transport medicine 2006:1(3):128-133. (In Russ.).
- 3. Chlorobenzene. Pubchem. Available at: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7964.
- 4. Bol'shoj jenciklopedicheskij slovar'. Himija. [Great Encyclopedic Dictionary. Chemistry]. Moscow. Scientific publishing house «Big Russian Encyclopedia», 2000. 1456 p. (In Russ.).
- 5. Rabinovich V. A., Havin Z. Ja., Sazhin B. I. Kratkij himicheskij spravochnik [Brief chemical reference]. Leningrad. Chemistry, 1991. 432 p. (In Russ.).
- 6. GOST 12.1.005-88 Occupational safety standards system. General sanitary requirements for working zone air. Standartinform Publ., Moscow, 2008, 49 p. (In Russ.).
- 7. Oshin L. A., Treger Ju. A., Mocarev G. V. et all. Promyshlennye hlororganicheskie produkty [Industrial organochlorine products]. In Oshin L. A. (eds), Directory, Moscow, 1978, 654 p. (In Russ.).
- 8. MP 02-241-2018 Analizatory obshhego soderzhanija sery i hlora TS OX-300. Metodika poverki [Analyzers of total sulfur and chlorine content TC OX-300. Verification technique]. VNIIM im. D. I. Mendeleeva, 2018. (In Russ.).
- MP 242-2010-2016 Analizatory sery, azota i hlora serij 6000, 7000. Metodika poverki [Sulfur, nitrogen and chlorine analyzers of the 6000, 7000 series. Verification method]. VNIIM im. D. I. Mendeleeva, 2018. (In Russ.).
- 10. MP 242-1958-2016 Analizatory hlora CLORA, CLORA 2XP. Metodika poverki [Chlorine analyzers CLORA, CLORA 2XP. Verification Method]. (In Russ.).
- 11. MP 242-1491-2013 Analizatory hlora v nefti i nefteproduktah MultiEA 5000. Metodika poverki [Chlorine analyzers in petroleum and petroleum products MultiEA 5000, Verification method1, VNIIM im. D. I. Mendeleeva, 2018, (In Russ.),
- 12. MP 242-1314-2012 Analizatory hlora, sery i azota universal'nye modeli TOX-100, NSX-2100H, NSX-2100V. Metodika poverki [Chlorine, sulfur and nitrogen analyzers universal models TOX-100, NSX-2100H, NSX-2100V. Verification technique]. VNIIM im. D. I. Mendeleeva, 2018. (In Russ.).
- 13. MP 113-241-2009 Analizator hlora CLORA. Metodika poverki [CLORA chlorine analyzer, Verification technique], UNIIM, 2009. (In Russ.).
- 14. The CIPM MRA: 2005 Interpretation document, CIPM 2005-06 V4. August 2018, Available at: https://www.bipm.org/utils/common/ documents/CIPM-MRA/CIPM-MRA-Interpretation-Document.pdf.
- 15. Joint BIPM, OIML, ILAC and ISO declaration on metrological traceability. 13 November 2018. Available at: https://www.bipm.org/ en/worldwide-metrology/bipm-oiml-ilac-iso joint declaration.html.
- 16. Westwood S. et al. Final report on key comparison CCQM-K55.C (L-(+)-valine); characterization of organic substances for chemical purity. Metrologia 2014;51(Tech Suppl):08010.
- 17. Westwood S., Choteau T., Daireaux A., Josephs R.D., Wielgosz R.I., Mass balance method for the SI value assignment of the purity of organic compounds. Anal. Chem., 2013;85(6):3118-3126. http://dx.doi.org/10.1021/ac303329k



- 18. Duewer D.L., Parris R.M. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. NIST SP 1012. 2004. 55 p. URL: https://archive.org/details/approachtometrol1012duew/page/12/mode/2up.
- 19. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials. General and statistical principles for certification. Standartinform Publ., 2016. 57 p. (In Russ.).
- 20. RMG 93–2015 State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of metrological characteristics of reference materials. Standartinform Publ., 2011. (In Russ.).
- 21. GOST ISO Guide 34–2014 General requirements for the competence of reference material producers. Standartinform, Moscow, 2015. (In Russ.).
- 22. GOST 8.315–97 State system for enshuring the uniformity of measurements. Certified reference materials of composition and properties of substances and materials. Basic principles. Standartinform, Moscow, 2015. 40 p. (In Russ.).

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ткаченко Ирина Юрьевна— ведущий инженер научно-исследовательского отдела Госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Российская Федерация, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19. e-mail: ti@b10.vniim.ru

Будко Александра Германовна— научный сотрудник научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Российская Федерация, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19. e-mail: aa@b10.vniim.ru ORCID 0000-0002-4288-2916 ResearcherID 0-8550-2018

Михеева Алена Юрьевна – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Российская Федерация, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19. e-mail: may@b10.vniim.ru ResearcherID B-6506–2019

**Крылов Анатолий Иванович** — д. хим. наук, руководитель научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Российская Федерация, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19. e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Irina Yu. Tkachenko – leading engineer, scientific and research department of state standards in organic and inorganic analysis sphere, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, (VNIIM).

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg 190005, Russian Federation e-mail: ti@b10.vniim.ru

Alexandra G. Budko – researcher of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM).

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg 190005, Russian Federation e-mail: aa@b10.vniim.ru ORCID 0000-0002-4288-2916 ResearcherID 0-8550-2018

**Alena Y. Mikheeva** – PhD (Chem.), leading researcher, research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM).

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg 190005, Russian Federation e-mail: may@b10.vniim.ru ResearcherID B-6506–2019

**Anatoliy I. Krylov** – Dr. Sci. (Chem.), head of the Head of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg 190005, Russian Federation e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

