

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ / ORIGINAL PAPERS

■ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ / REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-3-5-19

УДК 006.82:543.08:543.51

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ ФТАЛАТОВ: СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ СОСТАВА РАСТВОРА ШЕСТИ ПРИОРИТЕТНЫХ ФТАЛАТОВ В МЕТАНОЛЕ

© А. И. Крылов, А. Ю. Михеева, А. Г. Будко, И. Ю. Ткаченко

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия
ORCID 0000-0002-4288-2916, e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Поступила в редакцию – 9 марта 2021 г., после доработки – 15 июня 2021 г.

Принята к публикации – 20 июля 2021 г.

В статье представлена информация о разработке нового типа стандартного образца (СО) состава раствора шести приоритетных фталатов (диметилфталат, диэтилфталат, ди(н-бутил)фталат, бензилбутилфталат, ди(2-этилгексил)фталат, ди(н-октил)фталат) в метаноле, обеспеченного метрологической прослеживаемостью к ГЭТ 208-2019 (ГЭТ 208).

Показана процедура приготовления и аттестации СО, в том числе оценивание однородности и стабильности. В качестве исходного материала СО были использованы чистые органические вещества – фталаты, охарактеризованные на ГЭТ 208. Материал СО был приготовлен весовым и объемно-весовым методами. Исследование стабильности материала СО выполнено изохронным способом. Аттестованными характеристиками СО являются массовая доля и массовая концентрация индивидуальных фталатов в растворе. При расчете бюджета неопределенности аттестованных характеристик СО были учтены вклады от чистоты исходных веществ, процедуры приготовления СО, неоднородности и долговременной нестабильности. Относительная расширенная неопределенность аттестованных значений не превышает 2%. В результате был разработан и утвержден сертифицированный стандартный образец (ССО) состава раствора эфиров ортофталевой кислоты (фталатов) в метаноле (6Фтлт-ВНИИМ) ГСО 11366–2019.

Практическая значимость применения ГСО 11366–2019 состоит в обеспечении метрологической прослеживаемости СО к соответствующим единицам SI, воспроизводимым на ГЭТ 208. Разработанный СО может применяться при решении любых измерительных задач и выполнении различных видов метрологических работ.

Ссылка при цитировании:

Метрологическое обеспечение измерений содержания фталатов: стандартный образец состава раствора шести приоритетных фталатов в метаноле / А. И. Крылов [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 3. С. 5–19. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-5-19>.

For citation:

Krylov A. I., Mikheeva A. Y., Budko A. G., Tkachenko I. Y. Metrological support of phthalate measurements: reference material for the composition of a solution of six priority phthalates in methanol. *Measurement standards. Reference materials*. 2021;17(3):5–19. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-5-19> (In Russ.).

Ключевые слова: стандартный образец, фталаты, аттестованная характеристика, неопределённость, метрологическая прослеживаемость, метод массового баланса, однородность, стабильность

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-3-5-19

METROLOGICAL SUPPORT OF PHTHALATE CONTENT MEASUREMENTS: REFERENCE MATERIAL FOR THE COMPOSITION OF A SOLUTION OF SIX PRIORITY PHTHALATES IN METHANOL

© Anatoliy I. Krylov, Alena Y. Mikheeva, Alexandra G. Budko, Irina Yu. Tkachenko

D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russia
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Received – 9 March, 2021. Revised – 15 June, 2021.

Accepted for publication – 20 July, 2021

The article provides information on the development of a new reference material (RM) for the composition of a solution of six priority phthalates (dimethyl phthalate, diethyl phthalate, di(n-butyl) phthalate, benzyl butyl phthalate, bis(2-ethylhexyl) phthalate, di(n-octyl) phthalate) in methanol provided with metrological traceability to GET 208-2019 (GET 208).

The procedure for the preparation and certification of RMs is shown, including the estimation of homogeneity and stability. Pure organic substances (phthalates) characterized on GET 208 were used as the starting material for the RM. The RM material was prepared by weight and volume-weight methods. The stability study of the RM was carried out by the isochronous procedure. The RM certified values are the mass fraction and mass concentration of individual phthalates in the solution. When calculating the uncertainty budget for RM certified values, contributions from the purity of the starting materials, RM preparation procedures, heterogeneity, and long-term instability were taken into account. The relative expanded uncertainty of the certified values does not exceed 2%. As a result, a certified reference material (CRM) was developed and approved for the composition of a solution of ortho-phthalic acid esters (phthalates) in methanol GSO 11366–2019.

The practical significance of the application of GSO 11366–2019 is to ensure the metrological traceability of RM to the corresponding SI units reproduced on GET 208. The developed CRM can be applied in resolving any measuring tasks and performing a full range of metrological works.

Keywords: reference material, phthalates, certified value, uncertainty, metrological traceability, mass balance method, homogeneity, stability, metrological support

Используемые в статье сокращения:

CERI – Институт оценки и исследований химических веществ, Япония
CIL – Cambridge Isotope Laboratories, Inc, США
CRM – Сертифицированный стандартный образец
NIM – Национальный метрологический институт Китайской Народной Республики
NIST – Национальный институт стандартов и технологий, США
NMIJ – Национальный метрологический институт Японии
RM – Стандартный образец
ББФ – бензилбутилфталат

Abbreviations used in the article:

CERI – Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan
CIL – Cambridge Isotope Laboratories, Inc, USA
CRM – Certified reference material
NIM – The National Institute of Metrology, China
NIST – The National Institute of Standards and Technology, USA
NMIJ – National Metrology Institute of Japan
RM – Reference material
BBP – benzyl butyl phthalate



ВЭЖХ-УФ – высокоэффективная жидкостная хроматография с ультрафиолетовым детектором
 ГСО – стандартные образцы утвержденного типа
 ГХ–МС – газовая хроматография/масс-спектрометрия
 ДБФ – ди(н-бутил)фталат
 ДМФ – диметилфталат
 ДОФ – ди(н-октил)фталат
 ДЭГФ – ди(2-этилгексил)фталат
 ДЭФ – диэтилфталат
 ЛОС – летучие органические соединения
 МБ – метод массового баланса
 МУК – методические указания
 НС – нелетучие соединения
 ОК – основной компонент
 ПВХ – поливинилхлорид
 ПЭЧВ – первичное эталонное чистое вещество
 РС – родственные соединения
 СО – стандартный образец
 ССО – сертифицированный стандартный образец
 ТР ТС – Технический регламент Таможенного союза
 ЧОВ – чистое органическое вещество

HPLC-UV – high-performance liquid chromatography-ultraviolet
 GSO – formal name of certified reference material in Russia
 GC–MS – gas chromatography / mass spectrometry
 DBP – di(n-butyl) phthalate
 DMP – dimethyl phthalate
 DOP – di(n-octyl) phthalate
 DEHP – bis(2-ethylhexyl) phthalate
 DEP – diethyl phthalate
 VOC – volatile organic compound
 МБ – mass balance approach
 МУК – methodical instructions
 НС – non-volatile compounds
 ОК – the main component
 PVC – polyvinyl chloride
 ПЭЧВ – primary reference pure substance
 РС – related structure compound
 TR CU – Technical regulations of the Customs Union
 ЧОВ – pure organic matter

Введение

В настоящее время в России выпускается достаточно широкая номенклатура ГСО, которые являются важной составляющей системы обеспечения единства измерений [1]. Однако существуют целые группы (или классы) химических веществ, измерение содержания которых необходимо в интересах различных отраслей промышленности, сельского хозяйства, здравоохранения, экологии и т. д., но не обеспечено соответствующими ГСО. Другим важным аспектом текущего момента является вопрос наличия/отсутствия у стандартных образцов (СО) метрологической прослеживаемости, что определяет их назначение и область применения в аналитической практике.

Эфиры ортофталевой кислоты (фталаты) являются крупнотоннажными продуктами химической промышленности, нашедшими широкое применение в качестве смазочных масел, пеногасящих веществ, растворителей и носителей в различных производственных процессах, а также при изготовлении косметических средств. Самое широкое применение фталаты получили как пластификаторы в изделиях из поливинилхлорида (ПВХ) при производстве различных полимерных материалов промышленного, бытового, пищевого и медицинского назначения. Поступление фталатов в окружающую среду – не только результат их производства и переработки, но и следствие повсеместного распространения пластмасс в виде товаров народного

потребления. В объеме полимера фталаты, как правило, не образуют прочных связей и легко выделяются из готовых изделий [2–5]. Из группы фталатов шесть соединений отнесены к приоритетным органическим загрязнителям: диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), ди(н-бутил)фталат (ДБФ), бензилбутилфталат (ББФ), ди(2-этил гексил)фталат (ДЭГФ), ди(н-октил)фталат (ДОФ) [6, 7].

При кратковременном воздействии фталаты малотоксичны, но в условиях длительного поступления в организм могут стимулировать возникновение хронических заболеваний [8–12]. На основе научных данных из различных источников в 2004 г. Европейский союз (ЕС) запретил применение ДБФ при производстве косметических средств и игрушек [13]. Позже запрет был распространен на ДЭГФ и ББФ. В России также принят ряд нормативно-правовых документов, регламентирующих содержание фталатов в упаковке и продукции, предназначенной для детей и подростков, атмосферном воздухе, текстильных и обувных материалах [13–19]. Методы измерений содержания фталатов в различных матрицах прописаны в российских нормативных документах [20–26] и Технических регламентах Таможенного союза.

Фталаты относятся к одной из важнейших групп веществ, для измерения которой до недавнего времени отсутствовали СО российского производства.

Национальные метрологические институты некоторых стран и ряд коммерческих организаций выпускают ограниченный ассортимент как сертифицированных референтных материалов (Certified Reference Materials – CRMs), так и референтных (Reference Materials – RMs), сведения о которых обобщены в табл. 1.

Важно заметить, что в CRM приписанные значения величин охарактеризованы с точки зрения неопределенности (погрешности) и имеют установленную метрологическую прослеживаемость, что является ключевым отличием CRM от RM, для которых указанные характеристики не обязательны [27].

Аналогичное разделение по признаку наличия/отсутствия метрологической прослеживаемости на ССО и СО закреплено в документах по стандартизации, принятых на Межгосударственном совете по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 октября 2019 г. № 123-П) и введенных в действие в Российской Федерации [28].

Применение ССО для выполнения измерений гарантирует наивысшую точность и надежность, а также сопоставимость полученных результатов, что особенно важно при выполнении измерений в сферах, подлежащих государственному регулированию, реализации

Таблица 1. Сертифицированные СО и СО группы фталатов, выпускаемые зарубежными производителями

Table 1. Certified reference materials and reference materials of the phthalate group produced by foreign producers

№	Производитель, страна	Наименование материала	Каталожный номер	Значение массовой концентрации*, мкг/см ³
ССО (CRM)				
1	NIM, Китай	ДМФ в метаноле	GBW(E)100221	230 (±2 %)
		ДЭФ в метаноле	GBW(E)100222	238 (±2 %)
		ДЭГФ в метаноле	GBW(E)100223	186 (±2 %)
		ББФ в метаноле	GBW(E)100224	165 (±2 %)
		ДБФ в метаноле	GBW(E)100226	195 (±2 %)
2	CERI, Япония	ДЭФ в метаноле	CERIJcss-0569	1000 (±0,8 %)
		ДЭФ в гексане	CERIJcss-0570	1000 (±0,7 %)
		ДБФ в метаноле	CERIJcss-0571	1000 (±0,8 %)
		ДБФ в гексане	CERIJcss-0572	1000 (±1,0 %)
		ДЭГФ в метаноле	CERIJcss-0573	1000 (±0,7 %)
		ДЭГФ в гексане	CERIJcss-0574	1000 (±0,9 %)
		ББФ в метаноле	CERIJcss-0575	1000 (±0,4 %)
		ББФ в гексане	CERIJcss-0576	1000 (±0,6 %)
		8 фталатов в метаноле: Диэтилфталат Ди(2-этилгексил)фталат Ди-н-бутилфталат Бензилбутилфталат Ди-н-гексилфталат Дициклогексилфталат Ди-н-пентилфталат Ди-н-пропилфталат	CERIJcss-0619	100 (±0,5 %) 100 (±1,0 %) 100 (±0,5 %) 100 (±0,5 %) 100 (±1,0 %) 100 (±1,0 %) 100 (±0,5 %) 100 (±1,5 %)

Окончание табл. 1
End of Table 1

№	Производитель, страна	Наименование материала	Каталожный номер	Значение массовой концентрации*, мкг/см ³
3	NIST, США	6 фталатов в метаноле: – ДМФ – ДЭФ – ДБФ – ББФ – ДЭГФ – ДОФ	NIST SRM 3074	55,6 ± 1,2 51,4 ± 1,7 51,2 ± 1,2 52,2 ± 1,4 58,6 ± 1,3 48,2 ± 1,4
CO (RM)				
4	CIL, США	ББФ в нонане	ULM-7551-1.2	100
		ДЭГФ в нонане	ULM-6241-1.2	1000
		ДЭФ в нонане	ULM-6174-1.2	100
		ДМФ в нонане	ULM-6783-1.2	100
		ДБФ в нонане	ULM-7466-1.2	100
		ДОФ в нонане	ULM-6129-1.2	100
5	Supelco (Merck), США	ЕРА метод смесь эфиров фталевой кислоты	48805-U	2000 (каждого)
		ДЭГФ в метаноле	47994	2000

* в скобках приведены значения относительной расширенной неопределенности

межгосударственных проектов и т. д., когда необходимо признание результатов измерений на международном уровне (Соглашение CIPM MRA от 14 октября 1999 г. [29]).

Перед авторами была поставлена задача разработать ССО состава раствора шести приоритетных фталатов, обеспеченный метрологической прослеживаемостью к единицам величин СИ, воспроизводимым Государственным первичным эталоном 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 208-2019 (ГЭТ 208).

Материалы и методы

Отбор и подготовка исходного материала СО

Для создания ССО фталатов были приобретены ЧОВ фталаты: ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ББФ, ДЭГФ, ДОФ (производитель – Sigma-Aldrich, Германия) с заявленной степенью чистоты от 98,4 % до 99,8 % (табл. 3).

Исследования ЧОВ были выполнены на аналитическом оборудовании, включенном в состав ГЭТ 208¹.

Первым этапом определения чистоты органических веществ являлось подтверждение их идентичности. Идентификацию фталатов выполняли методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ–МС) с использованием библиотеки масс-спектров NIST 14² и хроматографических индексов удерживания.

На втором этапе ЧОВ были тщательно исследованы на наличие четырех вероятных групп примесей (РС, вода, ЛОС и НС), произведен последующий расчет массовой доли основного компонента по формуле «100 % минус сумма примесей» [30–32] в соответствии

¹ ГЭТ 208-2019 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 // Федер. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1382717>

² NIST Mass Spectral Library 2014

с международно-признанным косвенным способом определения чистоты компонентов методом массового баланса (МБ).

Определение примесей РС и ЛОС были выполнены методом ГХ–МС на приборе Agilent 7890В/5977В (производитель – Agilent Technologies, США).

Рабочие параметры хроматографа и масс-спектрометра представлены в табл. 2.

Определение массовой доли примесей НС выполняли гравиметрическим методом с помощью откалиброванных электронных весов специального класса точности GH-252 (AND, Япония). Массовую долю НС измеряли по разности масс колбы до и после упаривания пробы при пониженном давлении ($T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1,33\text{ кПа}$ (10 мм рт. ст.)), результат относили к массе образца, которая составляла 50 г.

Определение массовой доли примеси воды было выполнено на установке Mettler Toledo С30 (производитель – Mettler Toledo, Швейцария), реализующей метод кулонометрического титрования по Карлу Фишеру, с использованием базовых настроек прибора.

Материал ССО готовили весовым и объемно-весовым методами.

В качестве растворителя для приготовления опытной партии ССО использовали метанол, предварительно проверенный на остаточное содержание встречаемых примесей.

Массы навесок индивидуальных фталатов определяли на откалиброванных весах I (специального) класса точности XPE26 (производитель – Mettler Toledo, Швейцария). Контроль грубых промахов, исследование однородности и стабильности материала ССО выполняли по содержанию фталатов методом ГХ–МС.

Результаты исследования и их обсуждение

Основой обеспечения прослеживаемости в органическом анализе являются полностью охарактеризованные чистые органические вещества [33]. Таким образом, первым необходимым шагом для создания сертифицированного ССО и формирования цепочки метрологической прослеживаемости является детальное исследование ЧОВ с целью его аттестации/сертификации.

Таблица 2. Условия выполнения измерений содержания РС и ЛОС методом ГХ–МС

Table 2. Related structure compounds (RCs) and volatile organic compounds (VOCs) measurement conditions by using GC–MS

Хроматограф	
Колонка	HP5-MS, 30m×0,25mmID×0,25µm df
Температура инжектора	280 °С
Расход газа-носителя (гелий) в режиме постоянного потока (Constant Flow)	1 см ³ /мин.
Режим газа-носителя	Постоянный поток (Constant Flow)
Режим ввода пробы	С делением потока 1/50 (Split 1/50)
Температурная программа термостата колонки	40 °С (5 мин.) – 10 °С/мин. – 280 °С (35 мин.)
Задержка на выход растворителя	без задержки
Объем пробы	1 мм ³
Масс-спектрометр	
Температура ионного источника	230 °С
Температура квадруполя	150 °С
Энергия ионизирующих электронов	70 Эв
Режим регистрации	Полный ионный ток (TIC) в диапазоне m/z 33–550

Определение чистоты ЧОВ фталатов

Идентификацию основного компонента проводили методом ГХ–МС с использованием библиотеки масс-спектров NIST 14 и хроматографических индексов удерживания. На рис. 1 в качестве примера приведены актуальный и соответствующий референтный масс-спектры ДБФ.

Следует отметить, что в масс-спектрах электронной ионизации фталатов основным характеристичным ионом является m/z 149, интенсивность прочих ионных фрагментов составляет менее 20 %, а сигнал молекулярного иона составляет менее 10 %. Таким образом, большинство фталатов имеют сходные масс-спектры, что делает их идентификацию с помощью масс-спектрометрии не достаточной для подтверждения идентичности основного компонента. Для повышения надежности идентификации фталатов привлекали данные о хроматографических индексах удерживания. В качестве достаточных критериев идентификации принимали совпадение масс-спектров с библиотечными – не менее 80 % и отклонение индексов удерживания – не более 5 единиц.

Поскольку в нормальных условиях фталаты являются жидкостями с установленными температурами кипения и, следовательно, пригодными к анализу методом газовой хроматографии, определение примесей РС и ЛОС было выполнено одновременно непосредственно из ЧОВ фталатов.

Идентифицированные примеси РС и ЛОС были измерены методом внешнего стандарта по точечным градуировочным характеристикам в предположении, что фактор отклика примеси относительно соответствующего стандарта равен 1. В качестве внешнего стандарта приняли:

- пентанол-1 – для примесей алифатических спиртов и простых эфиров;
- бутиловый эфир уксусной кислоты – для примесей алифатических сложных эфиров;

– бензойную кислоту – для примесей ароматических карбонилсодержащих соединений;

– 6 фталатов (ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ББФ, ДЭГФ, ДОФ) – для примесей эфиров фталевой кислоты.

Во всех исследованных ЧОВ фталатов зарегистрированы характерные примеси, наличие которых обусловлено технологией производства (спирты, эфиры бензойной кислоты, фталевый ангидрид, изомерные фталаты). Типичная масс-хроматограмма фталатов на примере ДЭГФ приведена на рис. 2.

В результате выполненных исследований было установлено, что массовая доля суммы ЛОС и РС во фталатах составляет от 0,17 % до 1,12 %.

Массовую долю воды измеряли по стандартной процедуре с использованием кулонометрического титрования методом Карла Фишера, содержание примесей воды в исследованных фталатах составило от 0,027 % до 0,105 %.

Для измерения содержания нелетучих примесей применяли гравиметрический метод, заключающийся в измерении массы навески до и после упаривания ОК и прочих летучих органических и неорганических веществ. Было установлено, что во всех исследованных фталатах массовая доля примесей нелетучих соединений составляет менее 0,0005 %.

Обобщенные результаты измерений массовой доли ОК в ЧОВ и полученные на их основе аттестованные характеристики первичных эталонных чистых веществ (ПЭЧВ) приведены в табл. 3.

Аттестация СО состава раствора фталатов

Значение массовой доли и массовой концентрации приоритетных фталатов в приготовленном растворе (характеризация СО) устанавливали по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления.

Массовую долю фталатов в приготовленном растворе (ван, г/кг) рассчитывали с учетом содержания ОК в соответствующих ПЭЧВ (табл. 3) по формуле общего вида

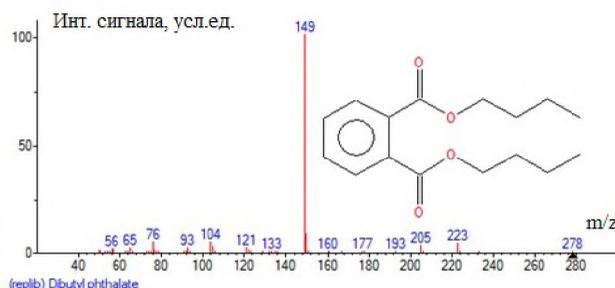
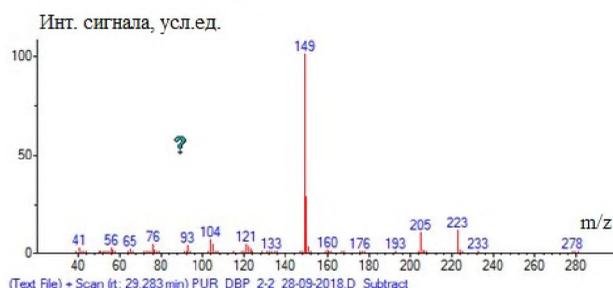


Рис. 1. Масс-спектры: а – актуальный аттестуемого вещества, б – референтный ДБФ из библиотеки масс-спектров NIST 14
Fig. 1. Mass spectra: a – actual of the substance is being certified, b – reference of DBP from the Mass Spectral Library (NIST 14)

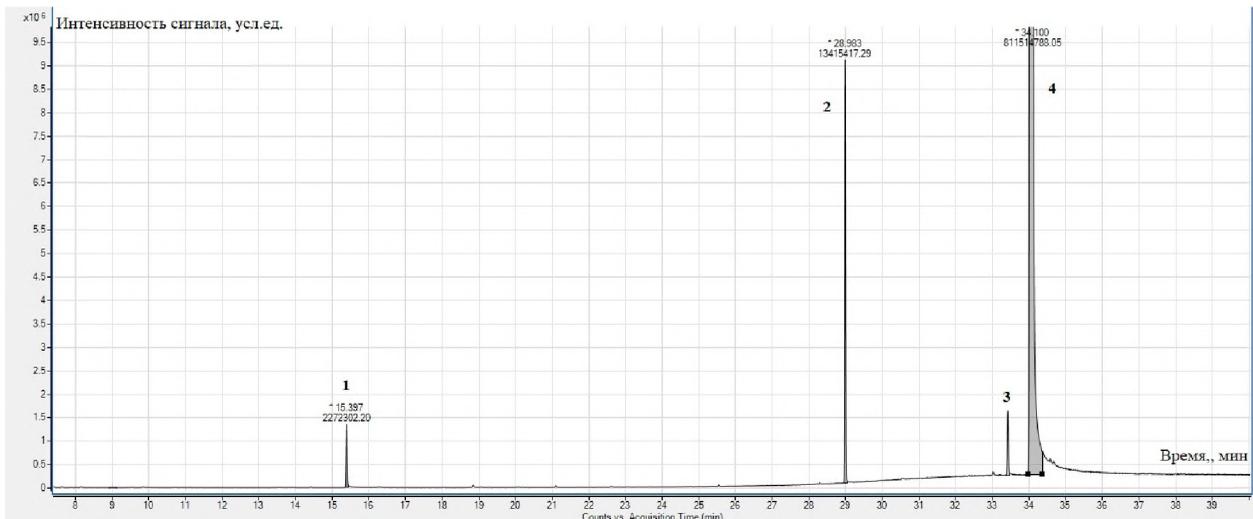


Рис. 2. Масс-хроматограмма ДЭГФ: 1–2-этилгексанол; 2 – метил(2-этилгексил)фталат; 3 – ди(2-пропилпентил)фталат; 4 – ДЭГФ
 Fig. 2. Mass-chromatogram of DEHP: 1–2-ethylhexanol; 2-methyl(2-ethylhexyl) phthalate; 3-di(2-propylpentyl) phthalate; 4 – DEHP

Таблица 3. Содержание ОК в ЧОВ и аттестованные характеристики ПЭЧВ

Table 3. Mass fraction of the main component in the pure organic matter and certified values of the primary reference pure substance

Наименование компонента	Коммерческий продукт	ПЭЧВ	
	Массовая доля ОК, %	Массовая доля ОК, %	Расширенная неопределенность, %
Диметилфталат	99,8	99,60	0,09
Диэтилфталат	99,7	99,79	0,05
Ди(н-бутил)фталат	99,7	99,46	0,17
Бензилбутилфталат	98,4	98,83	0,18
Ди(2-этилгексил)фталат	99,6	99,78	0,12
Ди(н-октил)фталат	98,6	99,35	0,18

$$w_{ан} = \frac{m_{чв} \cdot w_{чв}}{m_{p-ра} \cdot 100}, \quad (1)$$

где $m_{чв}$ – масса ПЭЧВ, взятая для приготовления раствора, мг;

$w_{чв}$ – массовая доля ОК в ПЭЧВ, %;

$m_{p-ра}$ – масса раствора, г.

Массовую концентрацию фталатов ($\rho_{ан}$, г/дм³) рассчитывали с учетом содержания ОК в соответствующих ПЭЧВ по формуле общего вида

$$\rho_{ан} = \frac{m_{чв} \cdot w_{чв}}{V_{p-ра} \cdot 100}, \quad (2)$$

где $V_{p-ра}$ – объем приготавливаемого раствора, см³.

Оценивание однородности материала СО проводили методом ГХ–МС. Для этого методом статистического отбора от опытной партии СО были взяты 5 экземпляров, от каждого экземпляра – 5 аликвот по 0,25 см³. Для каждой аликвоты было проведено три параллельных определения в соответствии с алгоритмом исследования, приведенным на рис. 3.

Полученные экспериментальные данные были обработаны в соответствии со схемой однофакторного дисперсионного анализа ANOVA, разработанной с учетом положений [32, 34] и приведенной в методике исследования однородности и стабильности СО. Расчеты были выполнены для каждого исследуемого фталата.



Рис. 3. Алгоритм исследования однородности стандартного образца состава раствора эфиров ортофталевой кислоты (фталатов) в метаноле

Fig. 3. Algorithm for studying the homogeneity of a reference material of a solution of esters of ortho-phthalic acid (phthalates) in methanol

Статистически значимого изменения за период исследования однородности обнаружено не было. По результатам исследований был сделан вывод о том, что партия СО является однородной (для всех фталатов $F < F_{кр.}$). Вклад неопределенности от неоднородности материала (u_h) был учтен при расчете бюджета неопределенности аттестованных характеристик СО (u_h принята равной 0,80 %).

Исследование нестабильности материала СО осуществляли изохронным способом («метод ускоренного старения») [23]. С учетом рекомендованного диапазона температур хранения партии СО исследование изохронной стабильности проводили при опорной температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ и температуре испытаний $44\text{ }^{\circ}\text{C}$. Продолжительность исследования стабильности τ (в сут.), оценивали по формуле

$$\tau = \frac{T}{2^{10} \frac{t_1 - t_0}{t_1}}, \quad (3)$$

где T – предполагаемый срок годности экземпляра СО, сутки;

t_0 , t_1 – предполагаемая температура хранения СО и температура хранения при ускоренном старении минус $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $44\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно.

При фиксированных значениях температуры хранения и исходя из предполагаемого срока годности СО не менее 3 лет, продолжительность исследования стабильности τ составила 14 дней.

Статистически значимого изменения за период исследования стабильности не обнаружено. По результатам исследований сделан вывод о стабильности СО при выбранных температурах хранения и транспортирования. Вклад неопределенности от нестабильности материала СО (u_{stab}) был учтен при расчете бюджета неопределенности (u_{stab} принята равной 0,52 %).

По результатам исследований установлен срок годности СО – 3 года.

Расчет бюджета неопределенности аттестованных характеристик СО проводили по формуле общего вида

$$u = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2}, \quad (4)$$

где u_{char} – относительная стандартная неопределенность от способа аттестации СО (в %), рассчитываемая по формуле 5;

$$u_{char} = \frac{u_{char}(w(\text{или } \rho)_{ан})}{w(\text{или } \rho)_{ан}} = \sqrt{\left(\frac{u_{w_{чс}} \cdot 100}{w_{чс}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{чс}} \cdot 100}{m_{чс}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m(\text{или } V)_{p-pa}} \cdot 100}{m(\text{или } V)_{p-pa}}\right)^2}, \quad (5)$$

где u_h – относительная стандартная неопределенность от неоднородности СО (в %), рассчитываемая по формуле 6 или 7 в соответствии с [34, 35];

$$u_h = \frac{uh(w(\text{или } \rho)_{ан})}{w(\text{или } \rho)_{ан}} = \frac{\sqrt{\frac{(SS_H - SS_e) \cdot M(\text{или } V)_0}{3} \cdot M(\text{или } V)}}{w(\text{или } C)_{ан}} \cdot 100, \quad (6)$$

$$u_h = \frac{u_h(w(\text{или } \rho)_{ан})}{w(\text{или } \rho)_{ан}} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{SS_e \cdot M(\text{или } V)_0}{M(\text{или } V)}} \cdot 100, \quad (7)$$

где u_{stab} – относительная стандартная неопределенность от нестабильности СО (в %), рассчитываемая по формуле 8 в соответствии с [34, 35].

$$u_{stab} = \frac{u_{stab}(w(\text{или } \rho)_{ан})}{w(\text{или } \rho)_{ан}} = \frac{S_a \cdot t}{w(\text{или } C)_{ан}} \cdot 100, \quad (8)$$

Относительную расширенную неопределенность (при $k=2$) вычисляли по формуле

$$U(w(\text{или } \rho)_{ан}) = 2 \cdot u, \quad (9)$$

Результаты расчетов обобщены в табл. 4.

Таким образом, значения метрологических характеристик ССО были определены с учетом результатов: – характеристики ПЭЧВ; – процедуры приготовления раствора (по расчетно-экспериментальной процедуре); – исследования однородности материала ССО; – исследования стабильности ССО.

Метрологические характеристики аттестованной партии ССО представлены в табл. 5.

В результате выполненных исследований создан СО состава раствора эфиров ортофталевой кислоты (фталатов) в метаноле (6ФТЛТ-ВНИИМ) ГСО 11366–2019 (далее – ГСО). ГСО был использован для калибровки (градуировки) аналитического оборудования при разработке референтной методики измерений «Референтная методика измерений массовой доли шести приоритетных фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и ди(н-октил)фталата) в объектах

Таблица 4. Бюджет неопределенности аттестованных характеристик фталатов в растворе ССО (массовая доля/массовая концентрация компонента)

Table 4. The uncertainty budget of certified values of phthalates in CRM solution (mass fraction/mass concentration)

№ п/п	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, (вклад) % (массовая доля)	Относительная стандартная неопределенность, (вклад) % (массовая концентрация)
1	Чистота ПЭЧВ	B	0,09	0,09
2	Масса ПЭЧВ	B	0,0080	0,0080
3	Масса раствора	B	0,010	–
	Объем раствора	B	–	0,060
4	Неоднородность СО	A	0,80	0,80
5	Нестабильность СО	A	0,52	0,52
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u			0,96	0,97
Относительная расширенная неопределенность ($k=2$), U			1,92	1,94
Принято			2	2

Таблица 5. Метрологические характеристики ССО состава раствора фталатов в метаноле
Table 5. Metrological characteristics of CRM for composition of phthalates solution in methanol

Наименование вещества (компонента)	Аттестованное значение массовой концентрации компонента, мг/см ³	Относительная расширенная неопределенность U при $k=2^*$, %	Аттестованное значение массовой доли компонента, мг/г	Относительная расширенная неопределенность U при $k=2^*$, %
ДМФ	2,04	2	2,58	2
ДЭФ	2,05		2,59	
ДБФ	1,98		2,50	
ББФ	1,98		2,51	
ДЭГФ	2,02		2,55	
ДОФ	2,01		2,54	

* Соответствует границам допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения ССО $\pm \delta$ (в %) при $P=0,95$.

на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии с изотопным разбавлением» РМИ ВНИИМ-243-02-2019 [36].

Бюджет неопределенности ССО (табл. 4) показывает, что основными составляющими суммарной стандартной неопределенности аттестованных значений ССО являются вклады от неоднородности и нестабильности материала (в сумме около 90%), что, с точки зрения авторов, обусловлено объективными характеристиками метода ГХ–МС, использованного для исследования, и не указывает на фактическую неоднородность и/или нестабильность материала ССО.

Для подтверждения этой гипотезы был спланирован эксперимент с использованием альтернативного аналитического метода – высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием (ВЭЖХ-УФ),

который в целом характеризуется лучшей прецизионностью. Дизайн эксперимента предполагал анализ аликоты раствора ССО методами ГХ–МС и ВЭЖХ-УФ в условиях повторяемости. На основе полученных данных рассчитывали относительные факторы отклика аналитов: ДОФ – по ДБФ, остальные фталаты – по ДОФ и определяли относительное среднеквадратичное отклонение (СКО) результатов измерений, полученных разными методами (табл. 6).

Из данных табл. 6 видно, что для разработанного ССО вклады от неоднородности и нестабильности существенно зависят от применяемого аналитического метода (при использовании ВЭЖХ-УФ СКО результатов измерений улучшается в 5–7 раз). Таким образом, в случае необходимости точностные характеристики ГСО 11366–2019 могут быть заметно улучшены за счет

Таблица 6. СКО относительных факторов отклика методами ВЭЖХ-УФ и ГХ–МС.
Table 6. RSD of the relative response factors by HPLC-UV and GC–MS methods.

Компонент	СКО ¹⁾ , %	
	ГХ–МС	ВЭЖХ–УФ
ДМФ	0,57	0,12
ДЭФ	0,55	0,10
ДБФ	0,80	0,11
ББФ	0,80	0,11
ДЭГФ	0,50	0,09
ДОФ	0,59	0,10
По результатам 15 измерений		

использования альтернативной процедуры оценки однородности и/или стабильности материала ССО.

Заключение

В результате выполненных исследований создан СО состава раствора эфиров ортофталевой кислоты (фталатов) в метаноле (6ФТЛТ-ВНИИМ) ГСО 11366–2019. СО представляет собой раствор шести индивидуальных фталатов в метаноле, расфасованный по $(2,0 \pm 0,1)$ см³ в стеклянные герметично запаиваемые ампулы номинальным объемом 5 см³ с этикеткой, срок годности – 3 года. Аттестованными характеристиками СО являются массовая доля и массовая концентрация индивидуальных фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата, ди(н-октил)фталата).

Данный СО обеспечен метрологической прослеживаемостью к ГЭТ 208, что гарантирует признание результатов измерений на международном уровне, а также позволяет повысить их точность и достоверность при решении любых измерительных задач и выполнении различных видов метрологических работ (разработка и аттестация референтных методик измерений и методик измерений, организация контроля точности методик измерений методом добавки, калибровка и/или градуировка средств измерений, межлабораторные сравнительные испытания и др.)

Благодарности

Все измерения проводили с использованием оборудования ФГУП «ВНИИМ им Д. И. Менделеева».

Вклад соавторов:

Крылов А. И.: общее руководство, инициирование исследований, определение замысла и методологии работы.

Михеева А. Ю.: анализ литературных данных, дизайн экспериментальных исследований, критический анализ экспериментальных данных, редакция текста статьи.

Будко А. Г.: сбор литературных данных, получение и анализ экспериментальных данных, изготовление ССО, подготовка комплекта документов по разработке и испытаниям СО, подготовка первоначального варианта статьи, перевод на английский язык.

Ткаченко И. Ю.: сбор литературных данных, дизайн экспериментальных исследований, критический анализ экспериментальных данных, редакция текста статьи.

Конфликт интересов

Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на IV Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (С.–Петербург, 1–3 декабря 2020 г.). Материал статьи допущен к публикации после доработки материалов тезисов доклада, оформления статьи и проведения процедуры рецензирования.

Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Medvedevskikh S., Sobina E., Kremleva O., Okrepilov M. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2020. Switzerland: Springer, Cham.

Автор А. И. Крылов является членом редакционно-го совета журнала «Эталоны. Стандартные образцы».

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов А. И., Михеева А. Ю., Ткаченко И. Ю. Контроль органических компонентов. Обеспечение прослеживаемости результатов измерений // Контроль качества продукции. 2017. № 11. С. 12–17.
2. Русаков П. В. Производство полимеров. М.: Высшая школа, 1988. 218 с.
3. Экологическая химия / Ф. Корте [и др.]. М.: Мир. 1996. С. 314–332.
4. Sekizawa J., Dobson S., Touch III R. J. Concise international chemical assessment document 52. Diethyl phthalat // Report world health organization. Geneva. 2003. [website]. URL: <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad52.htm>
5. Heise S., Litz N. Deskstudy phthalates. German Federal Environmental Agency. Berlin, Germany: Horizontal, February 2004. 40 p.
6. U. S. Environmental Protection Agency, Phthalates Action Plan (Revised 03/14/2012) [website]. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/phthalates_actionplan_revised_2012-03-14.pdf
7. Accessing the Market: European Union Phthalate Regulations // SGS. 2019 April 8. [website]. URL: <https://www.sgs.com/en/news/2019/04/accessing-the-market-european-union-phthalate-regulations>
8. Миграция фталатов из упаковочных материалов для бутилированной воды. Результаты международных исследований / О. Л. Маркова [и др.] // Здоровье – основа человеческого потенциала: проблемы и пути их решения. 2020. Т. 15. № 1. С. 416–427.
9. Влияние фталатов на здоровье населения. Краткий литературный обзор / П. А. Ганичев [и др.] // Здоровье – основа человеческого потенциала: проблемы и пути их решения. 2020. Т. 15. № 1. С. 233–239.
10. What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? / M. Wormuth [et al.] // Wiley-Blackwell: Risk Management & Insurance Review. 2006. Vol. 26. no. 3. P. 803–824. <https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.2006.00770.x>

11. Migration and potential risk of trace phthalates in bottled water: A global situation / Q. Luo [et al.] // *Water research*. 2018. no. 147. P. 362–372. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.002>
12. Toxicity and estrogenic endocrine disrupting activity of phthalates and their mixtures / X. Chen [et al.] // *International journal of environmental research and public health*. 2014. Vol. 11. no. 3. P. 3156–3168. <https://doi.org/10.3390/ijerph110303156>
13. О внесении изменений в технический регламент Таможенного союза «О безопасности парфюмерно-косметической продукции» (ТР ТС 009/2011): решение Совета Евразийской Экономической Комиссии от 29 марта 2019 г. № 32 // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [сайт]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/554460497>
14. ТР ТС 009/2011 Технический регламент таможенного союза «О безопасности парфюмерно-косметической продукции» // Евразийский экономический союз [сайт]. URL: https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/0025181/cuc_30092011_799
15. ТР ТС 007/2011 Технический регламент таможенного союза «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков» // Евразийский экономический союз [сайт]. URL: https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/0124930/cuc_30092011_797
16. ТР ТС 005/2011 Технический регламент таможенного союза «О безопасности упаковки» // Евразийский экономический союз [сайт]. URL: https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/0025191/cuc_02092011_769
17. ТР ТС 008/2011 Технический регламент таможенного союза «О безопасности игрушек» // Евразийский экономический союз [сайт]. URL: https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/0124939/cuc_30092011_798
18. ТР ТС 017/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности продукции легкой промышленности (с изм. на 9 августа 2016 г.)» // Евразийский экономический союз [сайт]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/902320564>
19. ГН 2.1.6.3492–17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений: Гигиенические нормативы, с изменениями, утв. постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации 31.05.2018 № 37, М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2019, 55 с.
20. МУК 4.1.3160–14 Измерение массовых концентраций фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата) в молоке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания. М.: 2015, 21 с.
21. Method 606: Phthalate ester // U. S. Environmental protection agency. 1984. 20 p.
22. ГОСТ 25779–90 Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля: введ. 1992-01-01, актуализ. 2015-04-06. М.: Стандартинформ, 2008. 36 с.
23. МУК 4.1.738–99 Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде. М.: Минздрав России, 1999. 13 с.
24. МУК 4.1.614–96 Методические указания по определению диэтилфталата в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: Минздрав России, 1997. 454 с.
25. МУК 4.1.3168–14 Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений. М.: Минздрав России, 2015. 30 с.
26. МУК 4.1.610–96 Методические указания по газохроматографическому определению диметилизофталата в атмосферном воздухе. М.: Минздрав России, 1997. 454 с.
27. ГОСТ ISO Guide 34–2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2014. 40 с.
28. ГОСТ 8.315–2019 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2019. 39 с.
29. Взаимное признание национальных измерительных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, издаваемых национальными метрологическими институтами: Соглашение CIPM MRA от 14 октября 1999 года // РОССТАНДАРТ Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/7>
30. РМГ 55–2003 ГСИ. Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения. М.: Издательство стандартов, 2004, 12 с.
31. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials / D. L. Duewer [et al.]. USA: NIST. 2004. 47 p.
32. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2016. 61 с.
33. CCQM strategy document 2021–2030. Version 1.0 21.06.2021 // BIPM [website]. URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/41532413/CCQM+Strategy/31283069-94f4-f2c7-bbfc-7d652c9b3de8>
34. РМГ 93–2015 ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2011. 30 с.
35. Р 50.2.058–2007 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2008. 30 с.
36. РМИ ВНИИМ–243–01–2019 Референтная методика измерений массовой доли шести приоритетных фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и ди(н-октил)фталата) в объектах на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии с изотопным разбавлением // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/8/items/834820>

REFERENCES

1. Krylov A. I., Mikheeva A. Y., Tkachenko I. Y Control of organic components. Ensuring traceability of measurement results. Product quality control. 2017;(11):12–17. (In Russ.).
2. Rusakov P. V. Polymer production. Moscow: Higher school; 1988. 218 p. (In Russ.).
3. Korte F., Bahadir M., Kline V. et al. Environmental Chemistry. Moscow: World publ.; 1996. P. 314–332. (In Russ.).
4. Sekizawa J., Dobson S., Touch III R. J. Concise international chemical assessment document 52. Diethyl phthalate. Available at: <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad52.htm>
5. Heise S., Litz N. Deskstudy phthalates. German Federal Environmental Agency. Berlin, Germany: Horizontal; February 2004. 40 p.
6. U. S. Environmental Protection Agency, Phthalates Action Plan (Revised 03/14/2012). Available at: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/phthalates_actionplan_revised_2012-03-14.pdf
7. Accessing the Market: European Union Phthalate Regulations. 2019 April 8. Available at: <https://www.sgs.com/en/news/2019/04/accessing-the-market-european-union-phthalate-regulations>
8. Markova O. L., Ganichev P. A., Yeremin G. B., Zaritskaya E. V. Phthalate migration from packing materials for bottled water. findings of international studies. Health is the basis of human potential: problems and ways to solve them. 2020;15(1):416–427. (in Russ.).
9. Ganichev P. A., Markova O. L., Yeremin G. B., Myasnikov I. O. Effect of phthalates on population health. brief literary review. Health is the basis of human potential: problems and ways to solve them. 2020;15(1):233–239. (In Russ.).
10. Wormuth M., Scheringer M., Vollenweider M., Hungerbühler K. What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? Wiley-Blackwell: Risk Management & Insurance Review. 2006;26(3):803–824. <https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.2006.00770.x>
11. Luo Q. et al. Migration and potential risk of trace phthalates in bottled water: A global situation. Water research. 2018;147:362–372. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.002>
12. Chen X. et al. Toxicity and estrogenic endocrine disrupting activity of phthalates and their mixtures. International journal of environmental research and public health. 2014;11(3):3156–3168. <https://doi.org/10.3390/ijerph110303156>
13. On amendments to the technical regulations of the Customs Union «On the safety of perfumery and cosmetic products» (TR CU009/2011): decision of the Council of the Eurasian Economic Commission of March 29, 2019 No. 32. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/554460497>
14. TR CU009/2011 Technical regulations of the customs union «On the safety of perfumery and cosmetic products». Available at: https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/0025181/cuc_30092011_799
15. TR CU007/2011 Technical regulations of the customs union «On the safety of products intended for children and adolescents». Available at: https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/0124930/cuc_30092011_797
16. TR CU005/2011 Technical Regulations of the Customs Union «On the safety of packaging». Available at: https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/0025191/cuc_02092011_769
17. TR CU008/2011 Technical regulations of the customs union «On the safety of toys». Available at: https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/0124939/cuc_30092011_798
18. TR CU017/2011 Technical Regulations of the Customs Union «On the safety of light industry products (as amended on August 9, 2016)». Available at: <http://docs.cntd.ru/document/902320564>
19. GN2.1.6.3492–17 Maximum permissible concentration (MPC) of pollutants in the air of urban and rural settlements: Hygienic standards, as amended, approved. Resolution of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation 05/31/2018 no. 37. Moscow: Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor; 2019. 55 p. (In Russ.).
20. MUK 4.1.3160–14 Measurement of mass concentrations of phthalates (dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, benzyl butyl phthalate, di (2-ethylhexyl) phthalate) in milk by high performance liquid chromatography: Methodical guidelines. Moscow: 2015. 21 p. (In Russ.).
21. Method 606: Phthalate ester. U. S. Environmental protection agency. 1984. 20 p.
22. GOST 25779–90 Toys. General safety requirements and control methods. Moscow: Standartinform; 2018. (In Russ.).
23. MUK 4.1.738–99 Chromato-mass spectrometric determination of phthalates and organic acids in water. Moscow: Ministry of Health of Russia; 1999. 13 p. (In Russ.).
24. MUK 4.1.614–96 Guidelines for the determination of diethyl phthalate in atmospheric air by high performance liquid chromatography. Moscow: Ministry of Health of Russia; 1997. 454 p. (In Russ.).
25. MUK 4.1.3168–14 Gas chromatographic determination of dimethyl phthalate, dimethyl terephthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, butyl benzyl phthalate, bis (2-ethylhexyl) phthalate and dioctyl phthalate in atmospheric air, the air of the test chamber and enclosed spaces. Moscow: Ministry of Health of Russia; 2015. 30 p. (In Russ.).
26. MUK 4.1.610–96 Guidelines for the gas chromatographic determination of dimethyl isophthalate in atmospheric air. Moscow: Ministry of Health of Russia, 1997. 454 p. (In Russ.).
27. GOST ISO Guide 34–2014 General requirements for the competence of reference material producers. Moscow: Standartinform; 2014. 40 p. (In Russ.).
28. GOST 8.315–2019 State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of composition and properties of substances and materials. Basic principles. Moscow: Standartinform; 2019. 39 p. (In Russ.).

29. Mutual recognition of national measurement standards and calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes: CIPM MRA of October 14, 1999. Available at: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/7>
30. RMG 55–2003 GSI. State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials for composition of pure organic substances. Methods of certification. Principles basic. Moscow: Publishing house of standards; 2004. 12 с. (In Russ.).
31. Duewer D. L. et al. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. USA: NIST; 2004. 47 p.
32. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials. General and statistical principles for certification. Moscow: Standartinform; 2016. 61 p. (In Russ.).
33. CCQM strategy document 2021–2030. Version 1.0 21.06.2021. Available at: <https://www.bipm.org/documents/20126/41532413/CCQM+Strategy/31283069–94f4-f2c7-bbfc-7d652c9b3de8>
34. PMG 93–2015 ГСИ. State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of metrological characteristics of reference materials. Moscow: Standartinform; 2011. 30 p. (In Russ.).
35. R50.2.058-2007 State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of uncertainties of certified values of reference materials. Moscow: Standartinform; 2008. 30 p. (In Russ.).
36. RMI VNIIM-243-01-2019 Reference method for measuring the mass fraction of six priority phthalates (dimethyl phthalate, diethyl phthalate, di (n-butyl) phthalate, benzyl butyl phthalate, di (2-ethylhexyl) phthalate and di (n-octyl) phthalate) in objects on based on polyvinyl chloride by gas chromatography / mass spectrometry with isotopic dilution. Available at: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/8/items/834820> (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Россия, г. Санкт-Петербург,
Московский проспект, д. 19.
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

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

Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19.
e-mail: aa@b10.vniim.ru
ORCID : 0000-0002-4288-2916
ResearcherID: O-8550–201

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».

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

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

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

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anatoliy I. Krylov – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department for State Measurement Standards in the field of organic and inorganic analysis.

19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia.
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

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

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

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

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

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

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