

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК : 547.53:543.51:66.021.2.3.048:621.317.089.68

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18>



Алгоритм определения чистоты органических веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки

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

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», Санкт-Петербург, Россия
 a.mikheva@vniim.ru

Аннотация: В статье обсуждены особенности использования широко применяемого в РФ метода массового баланса (МБ) для определения чистоты выбранной группы органических компонентов – веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки (ВПП). Модель МБ была адаптирована для ВПП, и затем был разработан оптимизированный алгоритм определения чистоты данных компонентов. На примере бензола продемонстрирована работоспособность и эффективность предложенного подхода, который включал в себя модель МБ и алгоритм исследований. Подход успешно реализован на государственном первичном эталоне ГЭТ 208: с помощью алгоритма воспроизведены единицы массовой доли основного компонента в бензоле, толуоле, н-гептане, изооктане, н-додекане, н-гексадекане, пропанол-1, пропанол-2, н-октаноле. Аттестованные чистые вещества использованы для создания стандартных образцов утвержденного типа (ГСО) состава соответствующих органических соединений. Предложенный подход может быть применен в дальнейшем для оперативного расширения номенклатуры СО состава органических компонентов.

Ключевые слова: вещества, пригодные к очистке и выделению методом перегонки, чистые органические вещества, массовая доля основного компонента, метод массового баланса, метрологическая прослеживаемость, примесные компоненты, бюджет неопределенности

Используемые сокращения: МБ – массовый баланс; ВПП – вещества, пригодные к выделению или очистке методом перегонки; ГСО – стандартный образец утвержденного типа; qЯМР – количественный ядерный магнитный резонанс; РС – родственные соединения; ЛОС – летучие органические соединения; НС – нелетучие соединения; ОК – основной компонент; ГХ – газовая хроматография; ГХ–МС – газовая хроматография-масс-спектрометрия; ИСП–МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; ТГА – термогравиметрический анализ; ПИД – пламенно ионизационный детектор; СКО – среднее квадратическое отклонение

Ссылка при цитировании: Михеева А. Ю., Крылов А. И., Будко А. Г. Алгоритм определения чистоты органических веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки // Эталоны. Стандартные образцы. 2022. Т. 18, № 2. С. 4–18. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18>

Статья поступила в редакцию 03.02.2022; одобрена после рецензирования 18.03.2022; принята к публикации 25.06.2022.

REFERENCE MATERIALS

Scientific Article

An Algorithm for Determining the Purity of Organic Substances, Suitable for Separation or Purification by Distillation

Alena Y. Mikheeva  , Anatoliy I. Krylov, Alexandra G. Budko 

D. I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia
 a.mikheva@vniim.ru

Abstract: The article discusses the features of using the mass balance (MB) method widely used in the Russian Federation to determine the purity of a selected group of organic components – such substances, and the MB model was adapted for substances suitable for separation or purification by distillation. Then an optimized algorithm for determining the purity of these components was developed. The operability and efficiency of the proposed approach is demonstrated on the example of benzene. The approach included the MB model and research algorithm. It has been successfully implemented on the State Primary Standard GET 208; the units of the mass fraction of the main component in benzene, toluene, n-heptane, isooctane, n-dodecane, n-hexadecane, propane-1, propane-2, n-octanol are reproduced using the algorithm. Certified pure substances were used to create certified reference materials (CRMs) for the composition of the corresponding organic compounds. The proposed approach can be applied in the future for the rapid expansion of the list of GSOs for the composition of organic components.

Keywords: substances suitable for separation or purification by distillation, pure organic substances, mass fraction of the main component, mass balance method, metrological traceability, impurity components, uncertainty budget

Abbreviations used: MB – mass balance; CRM – certified reference material; qNMR – quantitative nuclear magnetic resonance; RC – related compound; VOC – volatile organic compound; NVC – non-volatile compound; MC – main component; GC – gas chromatography; GC–MS – gas chromatography-mass spectrometry; ICP–MS – inductively coupled plasma mass spectrometry; TGA – thermogravimetric analysis; FID – flame ionization detector; RMSD – root-mean-square deviation

For citation: Mikheeva A. Y., Krylov A. I., Budko A. G. An algorithm for determining the purity of organic substances suitable for separation or purification by distillation *Measurement Standards. Reference Materials*. 2022;18(2):5-18. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18> (In Russ.).

The article was submitted 03.02.2022; approved after reviewing 18.03.2022; accepted for publication 25.06.2022.

Введение

Чистые вещества широко используются в ОА для поверки и калибровки аналитического оборудования, а также для выполнения измерений как с помощью специализированных приборов, так и с использованием методик измерений. Метрологическая прослеживаемость результатов поверки, калибровки и измерений органического соединения до международной системы единиц СИ, как правило, достигается за счет применения первичного калибровочного материала – органического компонента, чистота которого была установлена таким образом, который обеспечивает прослеживаемость в пределах установленной неопределенности до СИ [1, 2]. Таким

образом, определение массовой доли основного компонента в чистом органическом веществе (чистоты вещества) – важная аналитическая и метрологическая задача, решение которой напрямую связано с точностью и достоверностью результатов измерений.

Цель, методология проведенного исследования

В рамках проведенного исследования ставилась цель адаптировать модель МБ для органических веществ, пригодных для выделения и очистки методом перегонки, а также разработать оптимизированный алгоритм определения чистоты такого рода компонентов.

На настоящий момент применяют два основных подхода к определению чистоты органических компонентов: метод прямого измерения – количественный ядерный магнитный резонанс (qЯМР) и косвенный метод, основанный на расчете массового баланса (МБ) [2]. Это два принципиально разных способа, и ни один из них не является самодостаточным – каждый имеет неоспоримые преимущества и естественные ограничения, связанные со спецификой измерений. Другие аналитические техники, измеряющие интегральные характеристики органического вещества (титриметрия, криометрия, калориметрия), очень полезны для получения дополнительной подтверждающей информации, но не могут быть приняты в качестве основных или единственных методов характеристики [2–4].

Метод qЯМР не внедрен в практику в Российской Федерации (вероятно, по причине высокой стоимости оборудования изначальных серьезных эксплуатационных затрат). В данной статье обсуждаются особенности использования широко применяемого в РФ метода МБ в части определения чистоты выбранной группы органических компонентов – веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки (далее – ВПП).

Напомним, что в основе метода МБ лежит принцип «100 % минус сумма примесей», который предполагает измерение четырех обязательных групп примесей (родственные соединения – РС, летучие органические соединения – ЛОС, нелетучие соединения – НС, вода) и последующий расчет массовой доли основного компонента (ОК) на основе полученных результатов измерений в соответствии [2, 3]. Алгоритмы исследований вещества методом МБ могут существенно варьироваться в зависимости от химической природы основного и примесных компонентов, применяемой технологии производства, условий транспортирования и хранения материала и т. д. Не вызывает сомнений, что объем экспериментов должен обеспечивать всестороннее изучение органического вещества и быть достаточным в рамках заявленной расширенной неопределенности. С другой стороны, в интересах рационального использования ресурсов (временных, человеческих, амортизационных) лаборатории всегда важно оптимизировать этот процесс и исключить избыточные измерения. Таким образом, выбор или создание адекватной модели МБ для индивидуального органического вещества или нескольких однотипных соединений – первый и необходимый этап процедуры аттестации.

При всем разнообразии органические соединения могут быть систематизированы относительно выбранных релевантных характеристик. В химии традиционно

разделение органических соединений на группы и классы, которые объединяют вещества, сходные по химическому строению. Дифференциация может быть выполнена на основе других признаков, важных для конкретной задачи, например, агрегатного состояния вещества (твердые, жидкие, газообразные), специфики перехода между агрегатными состояниями (перегонка, возгонка, пиролиз) или термической устойчивости (термостабильные, термолабильные). Нами принято в качестве ключевого ограничительного признака пригодность органических веществ к перегонке при атмосферном или пониженном давлении. Иными словами, выбранные вещества должны быть жидкостями при нормальном давлении и температуре окружающей среды и при этом достаточно термоустойчивыми, чтобы перегоняться без разложения. Соответствие данному требованию позволяет оптимизировать модель МБ и разработать единый алгоритм определения чистоты для такого рода соединений.

Значительная часть ВПП являются представителями группы летучих органических соединений – ЛОС¹. Следовательно, примеси РС и примеси ЛОС – это одни и те же компоненты (далее – РС/ЛОС), которые могут быть измерены одновременно – прямым вводом без приготовления органических растворов и внутри одного хроматографического анализа. Более того, «по условиям задачи», все ВПП – это летучие термостабильные жидкости, которые могут быть проанализированы методом газовой хроматографии (ГХ) с разного типа детекторами. Следовательно, гибридный метод, сочетающий ГХ и масс-спектрометрию с электронной ионизацией (ГХ–МС) с применением библиотек масс-спектров NIST и/или Wiley², представляется оптимальным способом подтверждения идентичности основного компонента и идентификации примесей РС/ЛОС.

В большинстве случаев одним из этапов технологической схемы производства ВПП является перегонка [5, 6]. Для нас это важно, поскольку дает основание полагать, что присутствие в ОК примесей НС маловероятно³ и в первую очередь в целевую фракцию могут попасть примеси, температуры кипения которых и основного компонента близки. Следовательно, именно

¹ Согласно ГОСТ Р ИСО 16000-5-2009 к ЛОС отнесены органические соединения с температурами кипения в диапазоне от 50 до 260 °C.

² NIST Chemistry WebBook [website]. <https://doi.org/10.18434/T4D303>; Wiley Registry™ of Mass Spectral Data, 12th Edition.

³ Маловероятно, хотя не невозможно, например, в результате разбрызгивания кубовой жидкости при перегонке и/или вымывания тех или иных химических веществ из аппаратуры, применяемой для очистки и т. д. [7, 8].

на примесях РС (в нашем случае – РС/ЛОС) должно быть сосредоточено основное внимание при аттестации.

Примеси НС могут быть измерены тремя методами. Два из них – масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС) и термогравиметрический анализ (ТГА) – пригодны для большинства органических компонентов, а последний – гравиметрия (взвешивание до и после удаления ОК, РС/ЛОС и воды при подходящем давлении) – реализуем только для ВПП.

Метод ИСП-МС является универсальным и традиционным для МБ, но, строго говоря, в данном случае мы измеряем не НС, а элементы и не имеем информации о форме, в которой они присутствуют в органическом веществе (чистый элемент, оксид, гидроксид, соль и др.). Следовательно, неопределенность измерений должна включать вклад, отражающий такое незнание. С этой точки зрения, гравиметрия выглядит предпочтительнее, поскольку позволяет измерить интегральное значение массовой доли НС первичным методом без использования расчетных коэффициентов. Кроме того, техника ИСП-МС/МС значительно сложнее в части приборного оформления и процедуры измерений компонентов, и в данном случае ее использование не оправдано.

Выбор между ТГА и гравиметрией определяется доступностью и стоимостью аттестуемого материала. При наличии априорной информации о содержании НС (например, из Паспорта на чистое вещество) имеет смысл оценить ожидаемый уровень НС (в большинстве случаев массовая доля нелетучего остатка на порядок или два ниже вероятного содержания РС) и, возможно, принять решение о сокращении программы исследований в целом – исключить измерения НС.

Таким образом, перечень обязательных к определению групп примесей для ВПП сокращается до двух

обязательных – РС/ЛОС и воды, и опционально – НС, в результате чего модель МБ для ВПП становится более простой и технологичной (см. табл. 1), и алгоритм аттестации может быть оптимизирован с учетом специфики данных.

При работе с ВПП может быть сделан следующий шаг в направлении унификации процедуры аттестации в целом и повышения точности определения массовой доли ОК. Предположим, мы не располагаем информацией о способах промышленной очистки вещества или сомневаемся в качестве ее выполнения. И принимаем решение, что перед аттестацией ВПП будут подвергнуты предварительной подготовке – перегонк⁴ при подходящем давлении с целью отобрать узкую фракцию кипения основного компонента и удалить из материала более и/или менее летучие (или нелетучие) примеси. В этом случае одновременно решаются две взаимосвязанные задачи: во-первых, сокращается абсолютное количество примесей, и, как следствие, увеличивается массовая доля основного компонента и уменьшается неопределенность измерения чистоты, и, во-вторых, сокращаются ресурсозатраты (временные и человеческие) на процедуру аттестации в ее высокотехнологичной части. Алгоритм аттестации, включающий предварительную перегонку ВПП, представлен на рис. 1.

Рассмотрим порядок работы с алгоритмом более детально. Блок 1 предполагает анализ чистого вещества методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД). ПИД является универсальным регистратором для большинства органических компонентов и позволяет получить предварительную информацию о чистоте вещества, а также оценить количество и содержание зарегистрированных

⁴Перегонка в лабораторных условиях с дефлегматором (ректификация), позволяющая разделить компоненты с разницей температур кипения 15°C и более.

Таблица 1. Модель массового баланса для ВПП

Table 1. The mass balance model for substances suitable for separation or purification by distillation

Тип исследований	Аналитический метод
Идентификация (подтверждение идентичности) основного компонента	ГХ–МС
Массовая доля примесей родственных соединений/летучих органических соединений (РС/ЛОС)	ГХ-ПИД ГХ–МС
Массовая доля примеси воды	Кулонометрическое титрование методом К. Фишера
Массовая доля примесей нелетучих соединений (НС)	Гравиметрия ТГА

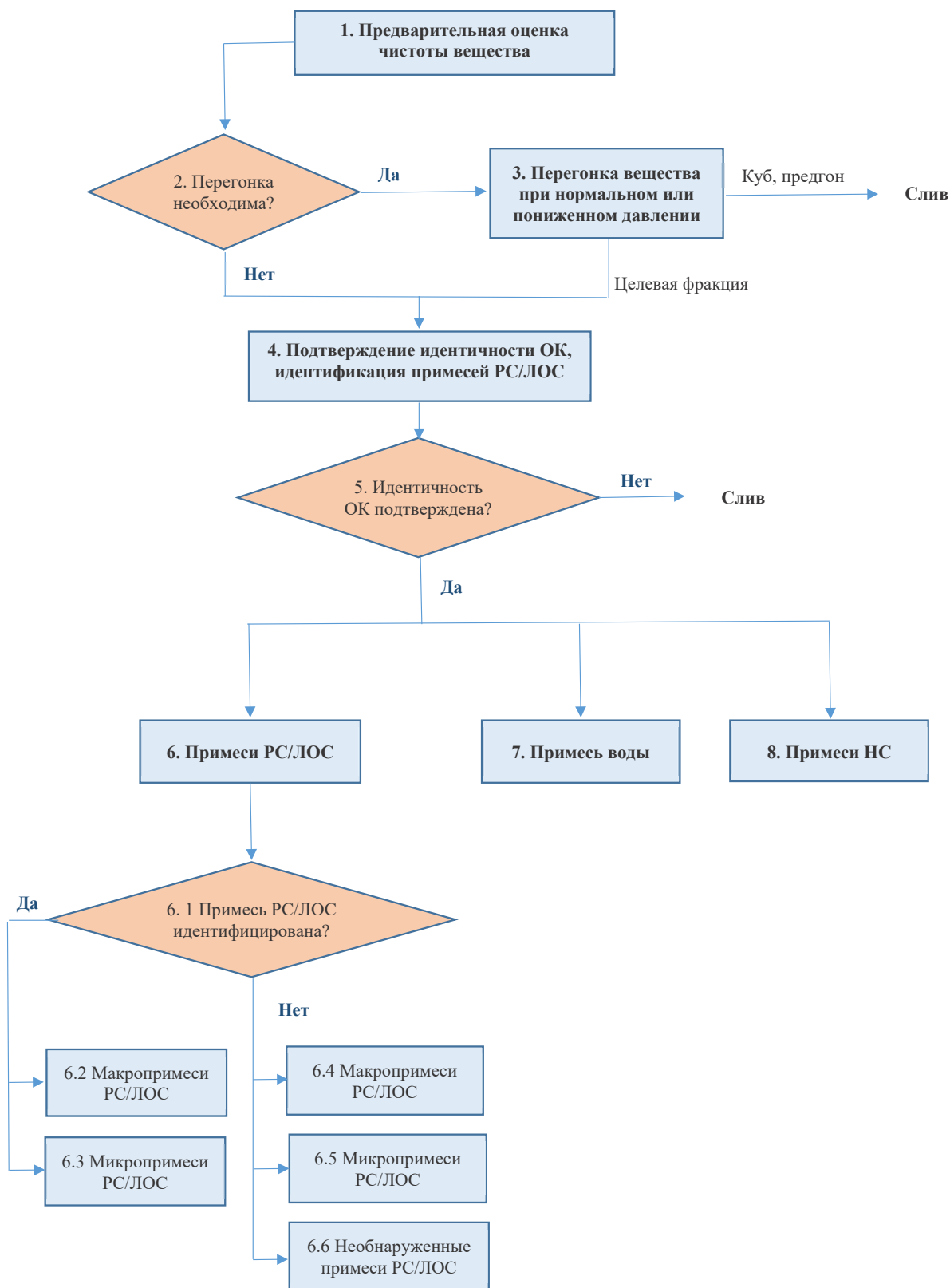


Рис. 1. Алгоритм определения чистоты ВПП

Fig. 1. The algorithm for purity determination of substances suitable for separation or purification by distillation

примесей методом нормализации. На основании полученных результатов принимают решение о целесообразности перегонки ВПП (блок 2). Далее вещество без предварительной подготовки или целевую фракцию основного компонента, полученную после перегонки (блок 3), анализируют методом ГХ–МС для подтверждения идентичности основного компонента и идентификации примесей РС/ЛОС. В случае положительного результата идентификации ОК продолжают характеристику вещества – измеряют содержание примесей воды, РС/ЛОС и опционально НС (блоки 6, 7, 8). Измерение остаточного содержания воды выполняют прямым методом – с помощью кулонометрического титрования по К. Фишеру. Для измерений РС/ЛОС используют методы ГХ–МС или ГХ–ПВД, выбирая оптимальный метод на основании результатов идентификации примесей⁵ (блок 6.1). Градуировку выбранного аналитического оборудования выполняют методом внешнего или внутреннего стандарта с применением соответствующих калибрантов. При выборе способа измерений каждой примеси принимают во внимание данные об идентификации и рассматривают комбинацию двух параметров – уровня содержания примеси (макро – мажорная примесь, микро – минорная примесь) и доступности аутентичного калибранта (блоки 6.2–6.5). Понятно, что чем больше содержание примесного компонента, тем более значим его вклад в аттестованное значение массовой доли ОК и суммарную стандартную неопределенность. По этой причине измерение содержания мажорных компонентов выполняют по аутентичным калибрантам, гарантирующим полное соответствие факторов отклика. Для минорных соединений принимают допущение об одинаковости факторов отклика внутри группы конгенов и выбирают наиболее близкий по химической природе калибрانت из имеющихся в наличии в лаборатории. Когда идентифицировать примесный компонент не представляется возможным, принимают допущение о том, что фактор отклика неидентифицированных примесей равен среднему из факторов отклика идентифицированных примесей или фактору отклика ОК. В этом случае в бюджет неопределенности добавляют вклады, отражающие вариабельность факторов отклика согласно ГОСТ 34100.3. И, наконец, рассматривают возможность присутствия в веществе

⁵ После анализа ГХ–МС и идентификации примесных компонентов может быть принято решение об измерении примесей (всех или некоторых) методом ГХ–ПВД с целью обеспечить универсальность отклика детектора. Например, когда в лаборатории нет аутентичного или близкого по химической природе калибранта.

необнаруженных примесей (блок 6.6). Очевидно, такая вероятность существует, например, когда примесный компонент не может быть зарегистрирован выбранным аналитическим методом (например, ПВД практически не реагирует на присутствие метанола и формальдегида), или когда содержание примеси – менее предела обнаружения выбранного метода измерений. Решение в части необнаруженных примесей принимают на основании экспертной оценки сверху или анализа экспериментальных данных. Интересный подход был предложен японскими исследователями [9], он основан на расчете максимально возможного количества хроматографических пиков на хроматограмме ГХ–ПВД и измерении среднего квадратического отклонения (СКО) фоновых сигналов⁶.

Обсуждения

Адаптированная модель МБ и предложенный алгоритм аттестации применимы для широкого круга ВПП, и, как уже было сказано выше, значительная часть ВПП – это ЛОС. В свою очередь, ЛОС включают в том числе все наиболее распространенные органические растворители. Авторы опробовали алгоритм для аттестации органических растворителей, относящихся к разным классам химических соединений: ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол, п-ксилол), алифатических углеводородов (н-гептан, изооктан, н-додекан, н-гексадекан), гидрофильных спиртов (пропанол-1, пропанол-2) и гидрофобных спиртов (н-октанол). Ниже в качестве примера рассмотрено применение адаптированной модели МБ и предложенного алгоритма для чистого органического вещества бензол.

Как и все растворители, бензол является крупнотоннажным продуктом органического синтеза. Современное промышленное производство

⁶ Принимают, что набор фоновых сигналов может быть описан нормальным распределением. Далее анализируют показатель сигнал/шум для идентифицированных, хорошо видимых пиков и принимают, что предел определения (ПО) составляет $\text{сигнал/шум} = 20/1$, что соответствует, например, 0,002 мг/г (0,0002 %). Сумму необнаруженных примесей и неопределенность, связанную с ПО, оценивают следующим образом: учитывая ширину типичных пиков для ГХ–ПВД (0,2 мин) и время выполнения одного измерения (40 мин), максимальное количество не наблюдаемых пиков может быть 200, а наиболее вероятное – половина от 200, т. е. 100. Предполагая, что интенсивности необнаруженных примесей равномерно распределены между нулем и пределом обнаружения, принимают, что сумма площадей из 100 пиков характеризуется прямоугольным распределением со средним значением $100 \text{ ПО}/2 = 50 \text{ ПО}$ и СКО, равным $50 \text{ ПО}/\sqrt{3} = 28,9 \text{ ПО}$. Заменяв предел обнаружения на 0,0002 %, рассчитывают сумму необнаруженных примесей – 0,010 % и СКО – 0,006 %.

ароматических углеводородов основано на процессах переработки нефтяных фракций методом каталитического или термического риформинга. Технические характеристики готового продукта включают требования к чистоте материала и/или диапазону температур кипения, а также к содержанию нелетучего остатка и воды. В табл. 2 приведены некоторые нормативные документы и характеристики промышленных продуктов «бензол».

Для наших исследований был выбран бензол с наилучшими заявленными характеристиками – квалификация «эталонный» по СТП ТУ КОМП 3-138-09. На основании технических требований к готовому продукту можно ожидать, что выделение целевого компонента методом перегонки было частью технологического процесса, и нет очевидной необходимости доочищать бензол в лабораторных условиях. Для подтверждения соответствия выполнили анализ материала методом

ГХ-ПИД (DANI Maestro GC) на универсальной хроматографической колонке со слабополярной неподвижной фазой HP-5 (длина – 60 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы – 0,25 мкм) в стандартной температурной программе (40 °C (5) – 10 °C/мин – 280 °C (55 мин)) и оценили чистоту вещества методом нормализации (в предположении об одинаковости факторов отклика ОК и примесных компонентов). Результаты оценивания приведены в табл. 3.

Полученный результат подтверждает паспортную характеристику бензола, в том числе с учетом вероятного присутствия воды (менее 0,01 %). Следовательно, материал не требует обязательной предварительной подготовки (перегонки) перед характеризацией.

Важно отметить, что условия хроматографирования должны гарантировать отделение основного

Таблица 2. Нормативные документы и технические характеристики промышленных продуктов «бензол»

Table 2. Regulatory documents and technical characteristics of «benzene» industrial products «benzene»

Нормативный документ	Технические характеристики
Бензол	
ГОСТ 5955–75	Квалификация – химически чистый Массовая доля бензола – не менее 99,8 % Температурные пределы перегонки при 101325 Па – (79,6–80,3)°C, в интервале 0,4 °C Объемная доля отгонки – 95 % Массовая доля нелетучего остатка – не более 0,0005 % Массовая доля воды – не более 0,02 %
ГОСТ 5955–75	Квалификация – чистый для анализа Массовая доля бензола – не менее 99,6 % Температурные пределы перегонки при 101325 Па – (79,6–80,4)°C, в интервале 0,5 °C Объемная доля отгонки – 95 % Массовая доля нелетучего остатка – не более 0,0005 % Массовая доля воды – не более 0,03 %
СТП ТУ КОМП 2-130-09	Квалификация – для хроматографии Массовая доля бензола – не менее 99,85 % Массовая доля нелетучего остатка – не более 5,10–4 % Массовая доля воды – не более 0,01 %
СТП ТУ КОМП 3-129-09	Квалификация – особо чистый Массовая доля бензола – не менее 99,9 % Массовая доля нелетучего остатка – не более 5,10–4 % Массовая доля воды – не более 0,01 %
СТП ТУ КОМП 3-138-09	Квалификация – эталонный Массовая доля бензола – не менее 99,93 % Массовая доля воды – не более 0,01 % Массовая доля нелетучего остатка – не более 5,10–4 %

Таблица 3. Результаты анализа оценивания чистоты бензола методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием

Table 3. The test results of the benzene purity by gas chromatography with flame ionization detection

№ п/п*	Компонент	Площадь хроматографического пика, %
1	Примесный компонент 1	0,0006
2	Примесный компонент 2	0,0004
3	Примесный компонент 3	0,0005
4	Примесный компонент 4	0,0030
5	Основной компонент – предположительно бензол	99,9825
6	Примесный компонент 5	0,0006
7	Примесный компонент 6	0,0050
8	Примесный компонент 7	0,0060
9	Примесный компонент 8	0,0007
10	Примесный компонент 9	0,0007

* в порядке увеличения времени удерживания компонентов

компонента от примесных соединений. Поскольку на первом этапе непонятен компонентный состав примесей, для измерений ГХ-ПИД целесообразно использовать универсальную хроматографическую колонку (см. выше). На следующем этапе необходимо подтвердить эффективность разделения компонентов с помощью колонки(ок) отличной полярности. В нашем случае альтернативной хроматографической колонкой была Rtx-Dioxin (длина – 60 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы – 0,25 мкм), на которой количество зарегистрированных пиков примесей было аналогичным. С целью сокращения временных затрат было выполнено разделение на более короткой универсальной колонке HP-5MS (длина – 30 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы – 0,25 мкм). По результатам эксперимента было установлено, что количество зарегистрированных примесей не изменилось, а время анализа естественно сократилось. Таким образом, данная колонка была принята в качестве основной для характеристики бензола и дальнейших исследований гомогенности и стабильности материала.

Следующий шаг алгоритма – подтверждение идентичности ОК и идентификация примесей группы РС/ЛОС. Исследования выполняли методом ГХ–МС (Agilent 7890B/5977B) с применением библиотеки масс-спектров NIST 14 [10]. Совпадение масс-спектра

ОК с библиотечными данными составило 95 %, что удовлетворяет критерию надежной идентификации. Кроме того, в материале обнаружили и идентифицировали (по базе данных масс-спектров и индексов удерживания NIST 14 [10], абсолютным временам удерживания) 9 примесных соединений: 2-метокси-2-метилпропан, н-гексан, трихлорметан, метилциклопентан, 1,2-диметилциклопентан, изомерный гептан, метилциклогексан, этилциклопентан, о-ксилол. Показатель совпадения масс-спектра каждой примеси с библиотечным масс-спектром составил не менее 75 %.

Аналитические условия выполнения измерений приведены в табл. 4. Масс-хроматограмма бензола представлена на рис. 2.

Для определения массовой доли примесей РС/ЛОС выбрали метод внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали стирол (для хроматографии – 99,9 %), который не содержится в исследуемом материале и гарантированно отделяется от нативных компонентов вещества (время удерживания – за область хроматографирования ОК и примесей). Предварительно стирол проанализировали на предмет отсутствия встречающихся бензолу примесей.

Из данных, полученных методом нормализации, видно, что содержание каждой из примесей РС/ЛОС не превышает 0,01 %, это позволяет классифицировать все примесные компоненты как

Таблица 4. Аналитические условия выполнения измерений
Table 4. The analytical conditions for performing measurements

Хроматограф	
Колонка	HP-5MS, 30 m×0,25 mmID×0,25µm df
Температура инжектора	280 °C
Расход газа-носителя (гелий)	1 см ³ /мин
Режим газа-носителя	Постоянный поток (Constant Flow)
Режим ввода пробы	С делением потока 1/100 (Split 1/100)
Температурная программа термостата колонки	40 °C (5 мин) – 10 °C/мин – 280 °C
Задержка на выход растворителя	без задержки
Объем пробы	1 мм ³
Масс-спектрометр	
Температура ионного источника	230 °C
Температура квадруполя	150 °C
Энергия ионизирующих электронов	70 Эв
Режим регистрации	Total Ion Current (TIC) m/z 33–550

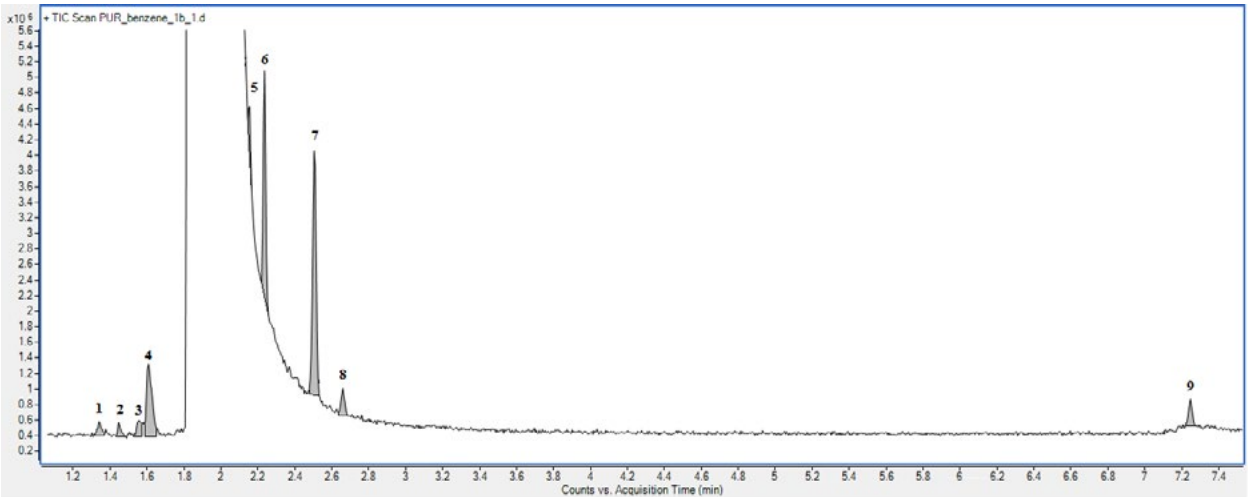


Рис. 2. Пример масс-хроматограммы бензола, где: 1 – 2-метокси-2-метилпропан, 2 – н-гексан, 3 – трихлорметан, 4 – метилциклопентан, 5 – 1,2-диметилциклопентан, 6 – гептан (изомерный), 7 – метилциклогексан, 8 – этилциклопентан, 9 – о-ксилол
Fig. 2. An example of a mass chromatogram of benzene, where: 1 – 2-methoxy-2-methylpropane, 2 – n-hexane, 3 – trichloromethane, 4 – methylcyclopentane, 5 – 1,2-dimethylcyclopentane, 6 – heptane (isomeric), 7 – methylcyclohexane, 8 – ethylcyclopentane, 9 – o-xylene

минорные – микропримеси. В соответствии с алгоритмом для определения микропримесей калибранты были выбраны среди чистых веществ, близких по химической природе к определяемым РС/ЛОС: для ароматических соединений – толуол, для алканов и циклоалканов – н-гептан, для прочих соединений был

принят усредненный фактор отклика. Градуировочные характеристики строили методом внутреннего стандарта по двум точкам в диапазоне ожидаемого содержания примесей РС/ЛОС (см. табл. 3). Для измерений приготовили пять навесок чистого вещества бензола, в каждую навеску внесли выбранный внутренний

стандарт – стирол. Результаты измерений обобщены в табл. 4.

Поскольку измерение примесей РС/ЛОС было выполнено не по аутентичным калибрантам, для каждого компонента в значение стандартной неопределенности типа В был добавлен вклад, отражающий возможное расхождение факторов отклика. На основании экспертной оценки сверху приняли, что факторы отклика примесей и выбранных калибрантов могут отличаться не более чем на 30 % и их значения равномерно распределены внутри диапазона от 0 до 30 %. Таким образом, дополнительный вклад в неопределенность измерений РС/ЛОС от расхождения факторов отклика составил $30/\sqrt{3} = 17\%$ по МР9-2019, МА3-2019.

Содержание обнаруженных примесей было принято равным 5 % от суммы РС/ЛОС (0,0065 мг/г) на основании экспертной оценки сверху. Это значение было учтено в суммарной стандартной неопределенности измерений РС/ЛОС с учетом прямоугольного распределения величины. Влияние обнаруженных примесей на аттестованную характеристику составило $0,0065/\sqrt{3} = 0,0037$ мг/г.

Определение примеси воды выполняли методом кулонометрического титрования по К. Фишеру (Mettler Toledo C30). Для этого навеску бензола (около 0,3 г)

помещали в ячейку титрования и выполняли измерение массовой доли воды по стандартной процедуре титрования по МА3-2019, МР10-2019. Точную массу навески рассчитывали по разнице масс шприца с бензолом и без него (после внесения пробы в ячейку титрования). Результат измерений воды в бензоле – менее 0,1 мг/г. Форма записи «менее чем» традиционно не сопровождается значением неопределенности, однако, с точки зрения авторов, влияние такого рода результатов на аттестованную характеристику бесспорно и должно быть учтено при расчете стандартной неопределенности чистоты вещества. В нашем случае для расчета суммарной стандартной неопределенности массовой доли ОК в чистом веществе было принято, что стандартная неопределенность каждого результата измерений «менее чем» находится в диапазоне от нуля до нижней границы диапазона измерений и характеризуется прямоугольным распределением согласно МА3-2019, МР10-2019. Таким образом, вклад в стандартную неопределенность чистоты бензола от содержания воды составляет $0,1/\sqrt{3} = 0,06$ мг/г.

Примеси нелетучих компонентов измеряли гравиметрически. Летучие компоненты удаляли при температуре 230 °С и остаточном давлении 1,33 кПа (10 мм рт. ст.), что обеспечивает испарение воды

Таблица 5. Результаты измерений примесей РС/ЛОС в чистом веществе бензоле

Table 5. The measurement results of RC/VOC impurities in pure benzene

Наименование примеси	Массовая доля, мг/г	Стандартная неопределенность, мг/г			Расширенная неопределенность (при $k=2$, $P=0,95$), мг/г
		Тип А	Тип В	Суммарная	
2-Метокси-2-метилпропан	0,0037	0,0001	0,0007	0,0007	0,0014
н-Гексан	0,0027	0,0002	0,0005	0,0005	0,0010
Трихлорметан	0,0025	0,0001	0,0005	0,0005	0,0010
Метилциклопентан	0,023	0,001	0,004	0,004	0,008
1,2-Диметилциклопентан	0,0054	0,0004	0,0010	0,0011	0,0022
Гептан (изомерный)	0,032	0,001	0,006	0,006	0,012
Метилциклогексан	0,051	0,001	0,010	0,010	0,020
Этилциклопентан	0,0046	0,0003	0,0008	0,0009	0,0018
о-Ксилол	0,0042	0,0003	0,0008	0,0009	0,0018
Сумма РС/ЛОС	0,1291			0,013	0,026
Необнаруженные примеси	0,0065	—	0,0037	0,0037	0,0074

и органических соединений с температурами кипения до 400 °С. Навески бензола составляли (70–75) г, это обеспечило измерение массы нелетучего остатка на уровне 0,005 мг/г. Результат измерений составил менее 0,005 мг/г, вклад в стандартную неопределенность массовой доли ОК в бензоле от содержания НС – $0,005/\sqrt{3}=0,003$ мг/г по МР12–2019, МА3–2019.

Аттестованное значение массовой доли ОК в чистом веществе бензоле определяли в соответствии с МБ «100 % минус сумма примесей» по формуле, адаптированной к выбранным единицам измерений величины (мг/г)

$$w_{\text{ОК}} = 1000 - (w_{\text{РС/ЛОС}} + w_{\text{H}_2\text{O}} + w_{\text{НС}})$$

Расширенную неопределенность аттестованной характеристики $U_{\text{ОК}}$ (мг/г) при коэффициенте охвата $k=2$ рассчитывали по формуле:

$$U_{\text{ОК}} = 2 \cdot \sqrt{u_{\text{РС/ЛОС}}^2 + u_{\text{H}_2\text{O}}^2 + u_{\text{НС}}^2}$$

Результаты определения чистоты бензола обобщены в табл. 6.

Заключение

В данной работе модель МБ была адаптирована для органических веществ, пригодных для выделения и очистки методом перегонки, а также разработан оптимизированный алгоритм определения чистоты такого рода компонентов. На примере бензола продемонстрирована работоспособность предложенного подхода.

Алгоритм был успешно реализован на государственном первичном эталоне ГЭТ 208, в результате чего были воспроизведены единицы массовой доли основного компонента в чистых органических веществах (являющихся ВПП) бензоле, толуоле, н-гептане, изооктане, н-додекане, н-гексадекане, пропанол-1, пропанол-2, н-октаноле.

Аттестованные компоненты были использованы для создания СО состава соответствующих чистых органических веществ. В настоящий момент документы на перечисленные СО направлены для проведения процедуры утверждения типов стандартных образцов, после чего СО будут коммерчески доступны.

Предложенный подход определения чистоты органических веществ, пригодных к выделению и очистке методом перегонки, может быть использован в дальнейшем для оперативного расширения перечня СО состава органических компонентов.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках опытно-конструкторской работы «Проведение исследований в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке государственных эталонов сравнения в виде высокочистых веществ для воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав твердых и жидких веществ и разработка референтных методик измерений» в области физико-химических измерений состава и свойств органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, шифр «Чистота-2а».

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

Acknowledgments: The study was carried out as part of the development work «Research in the field of measuring the physical and chemical composition, and properties of substances to develop state standards for comparison in the form of high-purity substances for reproducing and transmitting measurement units characterizing the chemical composition of solid and liquid substances and developing reference measurement methods» in the field of physico-chemical measurements of the composition and properties of organic components in liquid and solid substances, and materials, code «Purity-2a».

All measurements were carried out using the equipment of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

Таблица 6. Результаты определения чистоты бензола

Table 6. The benzene purity results

Показатель	Массовая доля, мг/г	Суммарная стандартная неопределенность, мг/г
Массовая доля примесей РС/ЛОС, $w_{\text{РС/ЛОС}}$	0,1291	0,0221
Массовая доля примеси воды, $w_{\text{H}_2\text{O}}$	менее 0,1	0,06
Массовая доля примесей НС, $w_{\text{НС}}$	менее 0,005	0,003
Массовая доля основного компонента, $w_{\text{ОК}}$	999,8709	0,0640

Вклад соавторов: Михеева А. Ю. – разработка методологии исследования, курирование исследования, валидация результатов исследования, осуществление формального анализа, написание статьи. Крылов А. И. – руководство научно-исследовательской работой, разработка концепции исследования, проверка и редакция текста статьи. Будко А. Г. – проведение исследовательских работ, валидация результатов исследования, осуществление формального анализа

Contribution of the authors: Mikheeva A. Yu. – development of research methodology, oversee research, validation of research results, implementation of formal analysis,

article writing. Krylov A. I. – management of research work, development of the research concept, revision of the text. Budko A. G. – conducting research work, validation of research results, implementation of formal analysis

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Автор А. И. Крылов является членом редакционного совета журнала «Эталоны. Стандартные образцы».

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest. A. I. Krylov is a member of the editorial board of the journal «Measurement Standards. Reference Materials».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Стратегия Консультативного комитета по количеству вещества ((The Consultative Committee on Amount of Substance; CCQM) при Международном бюро мер и весов (International Bureau of Weights and Measures; BIPM) [сайт] URL: <https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/strategy.html>
2. Methods for the SI value assignment of the purity of organic compounds: IUPAC Organic Purity Technical Report – Combined Draft: 6th September 2018: IUPAC Project 2013–025.
3. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials / D. L. Duewer [et al.] // NIST Special Publication. 2004. Vol. 1012. 55 p.
4. Mass balance method for the SI value assignment of the purity of organic compounds / S. Westwood [et al.] // Analytical Chemistry. 2013. Vol. 85. P. 3118–3126. <http://dx.doi.org/10.1021/ac303329k>
5. Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1980. 336 с.
6. Лакеев С. Н., Майданова И. О., Ишалина О. В. Основы производства пластификаторов: учебное пособие. Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2015. 163 с.
7. Органикум / Х. Беккер [и др.]. В 2 т. Т. 2.: Пер. с нем. Е. В. Ивойловой. М.: Мир, 1992. 488 с.
8. Перегонка / Ред. А. Вайсбергер; Пер. с англ. М. И. Розенгарта; Под ред. М. Г. Гоникберга. Москва: Изд-во иностр. лит., 1954. 572 с.
9. Mass balance method for purity assay of phthalic acid esters: Development of primary reference materials as traceability sources in the Japan calibration service system / K. Ishikawa [et al.] // Accreditation and Quality Assurance. 2011. Vol. 16. P. 311–322. <http://dx.doi.org/10.1007/s00769-011-0767-0>

REFERENCES

1. The Consultative Committee on Amount of Substance; CCQM International Bureau of Weights and Measures; BIPM. Available at: <https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/strategy.html>
2. Methods for the SI value assignment of the purity of organic compounds: IUPAC Organic Purity Technical Report – Combined Draft: 6th September 2018: IUPAC Project 2013–025.
3. Duewer D. L., Parris R. M., White V. E., May W. E. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. *NIST Special Publication*. 2004;1012:55.
4. 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. *Analytical Chemistry*. 2013;85:3118–3126. <http://dx.doi.org/10.1021/ac303329k>
5. Sokolov V. Z., Kharlampovich G. D. Production and use of aromatic hydrocarbons. Moscow: Khimiia; 1980. 336 p. (In Russ.).
6. Lakeev S. N., Maidanova I. O., Ishalina O. V. Fundamentals of the production of plasticizers: a tutorial. Ufa: Ufimskii gosudarstvennyi neftianoi tekhnicheskii universitet; 2015. 163 p. (In Russ.).
7. Bekker X. Organicum. In 2 vol. of vol. 2. Moscow: Mir; 1992. 488 p. (In Russ.).
8. Vaisberger A. Peregonka. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1954. 572 p. (In Russ.).
9. Ishikawa K., Hanari N., Shimizu Y. et al. Mass balance method for purity assay of phthalic acid esters: Development of primary reference materials as traceability sources in the Japan calibration service system. *Accreditation and Quality Assurance*. 2011;16:311–322. <http://dx.doi.org/10.1007/s00769-011-0767-0>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

РМГ 55-2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения = State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials for composition of pure organic substances. Methods of certification. Principles basic : рекомендации по межгосударственной стандартизации : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 6 ноября 2002 г. № 22) : издание официальное : дата введения 2004.07.01 / разработан ФГУП Уральский НИИ метрологии Госстандарта России : М.: Издательство стандартов, 2004, 12 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ ISO Guide 35-2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) = Reference materials. General and statistical principles for certification : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 28 июня 2019 г. № 55) : издание официальное : дата введения 2019.09.01. / разработан Уральским научно-исследовательским институтом метрологии (УНИИМ). Москва : Стандартинформ, 2017. 58 с. Текст : непосредственный.

РМГ 93-2015. Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов = State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of metrological characteristics of reference materials : межгосударственный стандарт по стандартизации, метрологии и сертификации : утвержден и введен в действие 4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 20 июля 2016 г. № 864-ст межгосударственные рекомендации РМГ 93—2015 введены в действие в качестве национальных рекомендаций Российской Федерации с 1 января 2017 : переиздание : дата введения 2017.01.01. / разработан Уральским научно-исследовательским институтом метрологии (УНИИМ). Москва : Стандартинформ, 2016. 27 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ Р ISO 16000 5-2009. Воздух замкнутых помещений. Часть 5. Отбор проб летучих органических соединений (ЛОС) = Indoor air. Part 5. Sampling strategy for volatile organic compounds (VOCs) : национальный стандарт Российской Федерации : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 7 декабря 2009 г. № 569-ст : введен впервые : дата введения 2010.12.01 / подготовлен Автономной некоммерческой организацией «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АНО «НИЦ КД»). Москва : Стандартинформ, 2010, 20 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения = Uncertainty of measurement. Part 3. Guide to the expression of uncertainty in measurement : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 июля 2017 г. № 101-п) : издание официальное : переиздание : дата введения 2018.09.01 / подготовлен Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 125 «Статистические методы в управлении качеством продукции». Москва : Стандартинформ, 2018, 102 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 5955-75. Реактивы. Бензол. Технические условия = Reagents. Benzene. Specifications : Государственный стандарт СОЮЗА ССР : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 12.02.75 № 408 : издание официальное : дата введения 1975.03.01. / разработан и внесен Министерством химической промышленности СССР. Москва : Издательство стандартов, 1975, 14 с. Текст : непосредственный.

СТП ТУ КОМП 2-130-09 Бензол для хроматографии [сайт] URL: <http://www.component-reaktiv.ru/index.php/organicheskie-reaktiv/organicheskie-rastvoriteli?id=272> (дата обращения: 21.01.2022).

СТП ТУ КОМП 3-129-09 Бензол ОСЧ (особо чистый) [сайт] URL: <http://www.component-reaktiv.ru/index.php/organicheskie-reaktiv/organicheskie-rastvoriteli?id=271> (дата обращения: 21.01.2022).

СТП ТУ КОМП 3-138-09 Бензол эталонный [сайт] URL: <http://www.component-reaktiv.ru/index.php/organicheskie-reaktiv/organicheskie-rastvoriteli?id=273> (дата обращения: 21.01.2022).

МР по измерению массовой доли примесей летучих органических соединений и родственных соединений в чистых органических веществах, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении Хд 1.456.497 МР9-2019 : разработана ФГУП «ВНИИМ», Санкт-Петербург : 2019, 21 с. Текст : непосредственный.

Бензол. Методика характеристики чистого органического вещества Хд 4.092.000-035 МА 03-2019 : разработана ФГУП «ВНИИМ», Санкт-Петербург : 2019, 44 с. Текст : непосредственный.

МР по измерению массовой доли примеси воды в чистых органических веществах Хд 1.456.497 МР10-2019 : разработана ФГУП «ВНИИМ», Санкт-Петербург : 2019, 13 с. Текст : непосредственный.

МР по измерению массовой доли примесей нелетучих соединений в чистых органических веществах, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном или пониженном давлении Хд 1.456.497 МР12-2019 : разработана ФГУП «ВНИИМ», Санкт-Петербург : 2019, 12 с. Текст: непосредственный.

ГЭТ 208-2019 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 / институт хранитель ВНИИМ им. Д.И.Менделеева. Текст : электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2019. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1382717> (дата обращения: 21.01.2022).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Крылов Анатолий Иванович – д. хим. наук, руководитель от дела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
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»
190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19.
e-mail: aa@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4288-2916>
ResearcherID: O-8550–201

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alena Y. Mikheeva – Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher of the Department for State Measurement Standards in the field of organic and inorganic analysis, D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia.
e-mail: may@b10.vniim.ru
ResearcherID: B-6506–2019

Anatoliy I. Krylov – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department for State Measurement Standards in the field of organic and inorganic analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia.
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Alexandra G. Budko – Researcher of the Department for State Measurement Standards in the field of organic and inorganic analysis, D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia.
e-mail: aa@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4288-2916>
ResearcherID: O-8550–2018