

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 006.82:543.08:543.51:54.084

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-31-44>



Стандартные образцы состава алкилкарбонатов и многокомпонентного раствора алкилкарбонатов

А. И. Крылов , А. Ю. Михеева , С. В. Спирин , А. Г. Будко 

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

Аннотация: В статье представлена информация о разработке новых типов стандартных образцов состава индивидуальных алкилкарбонатов и стандартного образца состава многокомпонентного раствора алкилкарбонатов в метаноле, обеспеченных метрологической прослеживаемостью к ГЭТ 208-2024 Государственному первичному эталону в области органического анализа. Приведено описание процедуры приготовления и аттестации стандартных образцов, включая исследования однородности и стабильности материала. Описаны особенности аттестации многокомпонентного раствора органических веществ одного гомологического ряда. Аттестованной характеристикой стандартных образцов состава алкилкарбонатов является массовая доля основного компонента в чистом веществе (от 99,54 до 99,97 %) с относительной расширенной неопределенностью, не превышающей 0,25 %. Аттестованная характеристика стандартного образца состава многокомпонентного раствора – массовая концентрация индивидуальных алкилкарбонатов в метаноле (от 1,99 до 2,01 мг/см³) с относительной расширенной неопределенностью аттестованных значений 1,5 %.

Ключевые слова: стандартный образец, алкилкарбонаты, аттестованная характеристика, неопределенность, метрологическая прослеживаемость, метод массового баланса, метрологическое обеспечение, гомологи

Принятые сокращения: ГСО – стандартные образцы утвержденного типа; ГХ–МС – газовая хроматография/масс-спектрометрия; ЛИА – литий-ионные аккумуляторы; ЛОС – летучие органические соединения; МБ – метод массового баланса; МУК – методические указания; НС – нелетучие соединения; ОК – основной компонент; ПЭЧВ – первичное эталонное чистое вещество; РС – родственные соединения; СО – стандартный образец; ЧВ – чистое органическое вещество; ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Для цитирования: Стандартные образцы состава алкилкарбонатов и многокомпонентного раствора алкилкарбонатов / А. И. Крылов [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 31–44. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-31-44>

Статья поступила в редакцию 21.02.2025; одобрена после рецензирования 25.04.2025; принята к публикации 25.06.2025.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Certified Reference Materials of Alkyl Carbonates and Multicomponent Solution of Alkyl Carbonates

Anatoliy I. Krylov ✉, Alena Yu. Miheeva , Sergey V. Spirin , Aleksandra G. Budko 

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia

✉ a.i.krylov@vniim.ru

Abstract: The article presents information on the development of new types of certified reference materials (CRMs) for the composition of individual alkyl carbonates and CRM for the composition of a multicomponent solution of alkyl carbonates in methanol, provided with metrological traceability to GET 208-2024. A description of the procedure for preparation and certification of CRMs is provided, including studies of material homogeneity and stability. The features of certification of a multicomponent solution of organic substances of the same homologous series are described. The certified characteristic of CRMs for the composition of alkyl carbonates is the mass fraction of the main component in the pure substance (from 99.54 to 99.97 %) with a relative expanded uncertainty not exceeding 0.25 %. The certified characteristic of CRM for the composition of a multicomponent solution is the mass concentration of individual alkyl carbonates in methanol (from 1.99 to 2.01 mg/cm³) with a relative expanded uncertainty of certified values of 1.5 %.

Keywords: reference materials, alkyl carbonates, certified characteristic, uncertainty, metrological traceability, mass balance method, metrological support, homologues

Abbreviations used: GSO – formal name of certified reference material in Russia; GC–MS – gas chromatography/mass spectrometry; VOC – volatile organic compound; MB – mass balance approach; MI – methodical instructions; NVC – non-volatile compounds; MC – main component; PRPS – primary reference pure substance; RC – related structure compound; RM – Reference Material PS – pure organic substance; FIF EUM – Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements.

For citation: Krylov A. I., Miheeva A. Yu., Spirin S. V., Budko A. G. Certified reference materials of alkyl carbonates and multicomponent solution of alkyl carbonates. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(2):31–44. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-31-44>

The article was submitted 21.02.2025; approved after reviewing 25.04.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Введение

В последнее десятилетие значительно расширилась номенклатура стандартных образцов утвержденного типа состава органических соединений. Например, впервые в РФ разработаны СО состава раствора фталатов¹, олово-

органических соединений² и многокомпонентных растворов ароматических углеводородов³.

² ГСО 11410–2019/ГСО 11411–2019 СО состава растворов оловоорганических соединений в органических растворителях.

³ ГСО 12540–2024 СО состава многокомпонентного раствора ароматических углеводородов (6ЛОС-ВНИИМ). ГСО 12541–2024 СО состава многокомпонентного раствора ароматических углеводородов (9ЛОС-ВНИИМ).

¹ ГСО 11366–2019 СО состава раствора эфиров орто-фталевой кислоты (фталатов) в метаноле.

Однако, вследствие развития новых технологий и современных производств, перечень веществ, измерение содержания которых необходимо в интересах различных отраслей народного хозяйства, постоянно пополняется [1]. Более 20 лет ЛИА активно применяются в самых разных технических устройствах, начиная от портативной электроники и заканчивая электромобилями. По оценкам специалистов, для расширения возможностей, повышения безопасности и снижения себестоимости ЛИА необходимо улучшение их технических характеристик за счет повышения удельной энергии, мощности и ресурса. Решение этой задачи напрямую связано с разработкой электролитных систем, содержащих органические растворители, соли электролита и добавки – химические соединения, улучшающие характеристики

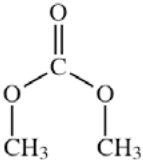
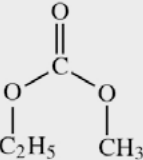
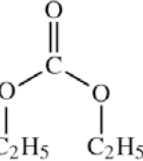
аккумулятора при различных температурах и условиях применения [2].

В качестве органических растворителей для электролитных систем широкое применение нашли смеси алкилкарбонатов. Источник [2] отмечает: в настоящее время выбор растворителей для использования в коммерческих перезаряжаемых ЛИА локализован вокруг этиленкарбоната в сочетании с другими алкилкарбонатами и добавками сорастворителей с низкой вязкостью для повышения проводимости. В этой связи очевидна необходимость контроля качества исходных веществ и готовой продукции на предприятиях-изготовителях ЛИА.

Физико-химические свойства используемых в производстве ЛИА алкилкарбонатов приведены в табл. 1. Диметилкарбонат, метилэтилкарбонат, диэтилкарбонат и пропиленкарбонат представляют собой бесцветные жидкости,

Таблица 1. Физико-химические свойства алкилкарбонатов, используемых в составе органических электролитов*,**

Table 1. Physicochemical properties of alkyl carbonates used in organic electrolytes

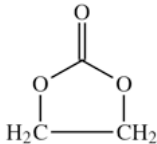
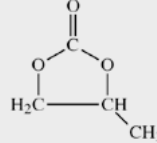
Растворитель	Структурная формула	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность d_4^{20}	Коэффициент распределения (н-октанол/вода) pK_{ow}
Диметилкарбонат		+0,5	+90,6	1,070 2	0,354
Метилэтилкарбонат		-55	+107	1,013 2	0,972
Диэтилкарбонат		-43	+126,8	0,975 1	1,21

* Химия [Текст] : Большой энцикл. слов. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц, 2-е (репр.) изд. «Хим. энцикл. словаря» 1983 г. М. : Большая росс. энцикл., 1998. 790 с. : ил., табл.; 26 см. Серия «Большие энциклопедические словари».

** Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Издание 3-е, перераб. и доп. Л. : Химия, Ленинградское отделение, 1991. 432 с.

Окончание табл. 1

End of Table 1

Растворитель	Структурная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность d_4^{20}	Коэффициент распределения (н-октанол/вода) pK_{ow}
Этиленкарбонат		+39	+248	1,354 1	0,11
Пропиленкарбонат		–48,8	+241,7	1,205 7	–0,41

этиленкарбонат – бесцветные и/или белые кристаллы с низкой температурой плавления.

Входящие в состав электролита ЛИА органические карбонаты – жидкости летучие и горючие, что предполагает вероятность их воспламенения, например, при разборке для переработки аккумулятора или в случае нештатного разрушения корпуса. Установить безопасные параметры работы оборудования позволяют целевые испытания готовых ЛИА в различных эксплуатационных режимах (в том числе – экстремальных, с разрушением корпуса аккумулятора). В таких испытаниях ВНИИМ им. Д. И. Менделеева неоднократно принимал участие и определял качественный и количественный состав газовыделений, где основными компонентами являлись алкилкарбонаты.

Алкилкарбонаты отнесены к 4-му классу опасности. СанПиН 1.2.3685–21⁴ устанавливает нормативы содержания органических карбонатов в воздухе рабочей зоны, что (при должном метрологическом обеспечении выполнения измерений) позволяет создать безопасные условия труда для персонала. Измерение массовых концентраций алкилкарбонатов в воздухе

рабочей зоны⁵ регламентируют несколько нормативных документов, где в качестве калибраторов предлагается использовать метрологически не охарактеризованные чистые вещества российского и зарубежного производства.

Важность и актуальность данных измерительных задач обусловили необходимость разработки СО для метрологического обеспечения измерений содержания пяти приоритетных алкилкарбонатов в воздухе рабочей зоны и других вероятных объектах контроля. Наличие таких СО гарантирует точность измерений, сопоставимость получаемых результатов и выполнение требований 102-ФЗ⁶ в целом.

В рамках данного исследования рассмотрены основные аспекты разработки СО состава чистых веществ пяти приоритетных алкилкарбонатов и СО состава многокомпонентного

⁴ СанПиН 1.2.3685–21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: 1.2. Общие вопросы. Гигиена, токсикология, санитария: санитарные правила и нормы.

⁵ МУК 4.1.2530–09 Измерение массовых концентраций диметилкарбоната (ДМК) в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии». МУК 4.1.1742–03 «Измерение массовых концентраций диэтилкарбоната (диэтилового эфира угольной кислоты) в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии. МУК 4.1.2534–09 Измерение массовых концентраций этиленкарбоната (эк, 1,3-диоксолан-2-она) в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии.

⁶ Об обеспечении единства измерений: Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Государственной Думой 11 июня 2008 г., одобрен Советом Федерации Федерального Собрания Российской Федерации 18 июня 2008 г.

раствора алкилкарбонатов для калибровки (градуировки) аналитического оборудования и контроля качества результатов измерений при определении содержания алкилкарбонатов в различных объектах анализа.

Материалы и методы

Оборудование

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании, входящем в состав ГЭТ 208-2024⁷.

Реактивы

В качестве материалов-кандидатов СО были выбраны ЧВ алкилкарбонаты (диметилкарбонат, метилэтилкарбонат, этиленкарбонат, диэтилкарбонат, пропиленкарбонат) с массовой долей ОК не менее 99,2 %.

Для приготовления СО состава многокомпонентного раствора использовали метанол квалификации «х. ч.» по ГОСТ 6995–77⁸, предварительно проверенный на отсутствие встречаемых примесей – целевых алкилкарбонатов.

Методы исследования

Исследования идентичности ОК и идентификация примесных компонентов были выполнены на ГХ–МС Agilent 7890B/5977B, оснащенном хроматографической колонкой Rtx-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм / 30 m × 25 mm × 0,25 μm).

Чистоту целевых алкилкарбонатов определяли по формуле «100 % минус сумма примесей»^{9, 10}, в соответствии с международно

признанным косвенным методом массового баланса. Для измерений содержания примесных компонентов (РС, воды, ЛОС, НС) в чистых веществах выбирали релевантные аналитические методы.

Поскольку алкилкарбонаты относятся к веществам, пригодным к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении, для определения массовой доли примесей РС и ЛОС использовали алгоритм, предложенный в [3] и адаптированный для группы алкилкарбонатов.

Содержание РС и ЛОС измеряли методом ГХ–МС по многоуровневой градуировочной характеристике. В качестве калибрантов использовали близкие по химической структуре к определяемым примесным соединениям вещества для минимизации возможных различий в факторах отклика примеси и калибранта. Условия выполнения измерений приведены в табл. 2.

Измерение массовой доли воды выполняли методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру, титратор Mettler Toledo C30, с использованием базовых настроек прибора. Навеску чистого вещества (масса навески – от 0,9 до 1,1 г) дозировали напрямую в ячейку титратора.

Массовую долю примесей НС определяли гравиметрическим методом на весах специального класса точности Mettler Toledo XP105 DR по разности масс кварцевого бюкса до и после прокаливании. Результат относили к массе навески чистого вещества, которая составляла около 4 г.

СО состава алкилкарбонатов были использованы в качестве исходных веществ для приготовления материала СО состава многокомпонентного раствора алкилкарбонатов в метаноле. Раствор готовили объемно-весовым методом, аттестованное значение (массовую концентрацию индивидуальных алкилкарбонатов в растворе) устанавливали по экспериментально-расчетной процедуре приготовления.

В рамках установления метрологических характеристик СО были исследованы однородность и стабильность материала СО.

www.nist.gov/publications/methods-si-value-assignment-purity-organic-compounds-iupac-technical-report [Accessed 24 December 2024].

⁷ ГЭТ 208-2024 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.

⁸ ГОСТ 6995–77 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия.

⁹ Duewer D., Parriss R., White E., May W., Elbaum H. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. Published: September 2004. NIST SP: Special Publication. https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=901295 [Accessed 24 December 2024].

¹⁰ Duewer D. L., Lippa K., Lang B., Toman B., Nelson M., Pratt K. W. et al. Methods for the SI value assignment of the purity of organic compounds (IUPAC Technical Report). Published: January 18, 2023. <https://>

Таблица 2. Условия выполнения измерений содержания примесей ЛОС и РС в алкилкарбонатах

Table 2. Conditions for measuring the content of VOC and RC impurities in alkyl carbonates

Хроматограф	
Колонка	Rtx-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм / 30 m × 25 mm × 25 μm)
Температура инжектора	280 °C
Режим газа-носителя (гелия)	Постоянный поток (Constant Flow)
Расход газа-носителя	1 см ³ /мин
Режим ввода пробы	С делением потока 1/100 (Split)
Температурная программа термостата колонки	40 °C (10 мин) – 10 °C/мин – 290 °C (5 мин)
Объем пробы	1 мм ³
Масс-спектрометр	
Температура ионного источника	230 °C
Температура квадруполя	150 °C
Энергия ионизирующих электронов	70 ЭВ
Режим регистрации	TIC m/z 33–350
Фактор усиления (gain factor)	1–5

Результаты и обсуждение

Основой обеспечения прослеживаемости в органическом анализе являются чистые органические вещества метрологического назначения, представляющие собой образцы высокой чистоты с аттестованным (сертифицированным) значением содержания основного компонента. Таким образом, первый и обязательный этап формирования цепочки метрологической прослеживаемости – детальное исследование чистого вещества с целью его аттестации/сертификации [4].

Определение метрологических характеристик СО состава алкилкарбонатов. Метод ГХ–МС с применением библиотек масс-спектров NIST или Wiley и хроматографических индексов удерживания широко используется для идентификации различных органических веществ¹¹ [5, 6] в силу своей надежности и технологичности. Масс-спектры электронной

ионизации и индексы удерживания целевых алкилкарбонатов зарегистрированы в базе данных NIST 14, поэтому представлялось целесообразным выполнить подтверждение идентичности основного компонента в чистых веществах и идентификацию сопутствующих органических примесей методом ГХ–МС.

В качестве достаточных критериев идентификации принимали совпадение масс-спектров с библиотечными – не менее 75 % и отклонение индексов удерживания – не более 5 единиц. Пример подтверждения идентичности ОК в ЧВ диэтилкарбонате представлен на рис. 1. Типичная масс-хроматограмма ЧВ алкилкарбонатов (на примере диэтилкарбоната) приведена на рис. 2.

Во всех исследованных ЧВ алкилкарбонатах зарегистрированы характерные примеси, наличие которых обусловлено технологией производства (спирты, сложные эфиры кислот, изомерные алкилкарбонаты и их гомологи). На рис. 2 видно: в диэтилкарбонате обнаружены примеси двух алкилкарбонатов, этилбутирата и глицериновой кислоты.

¹¹ Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. Издание второе, переработанное и дополненное. М. : Техносфера, 2015. 704 с.

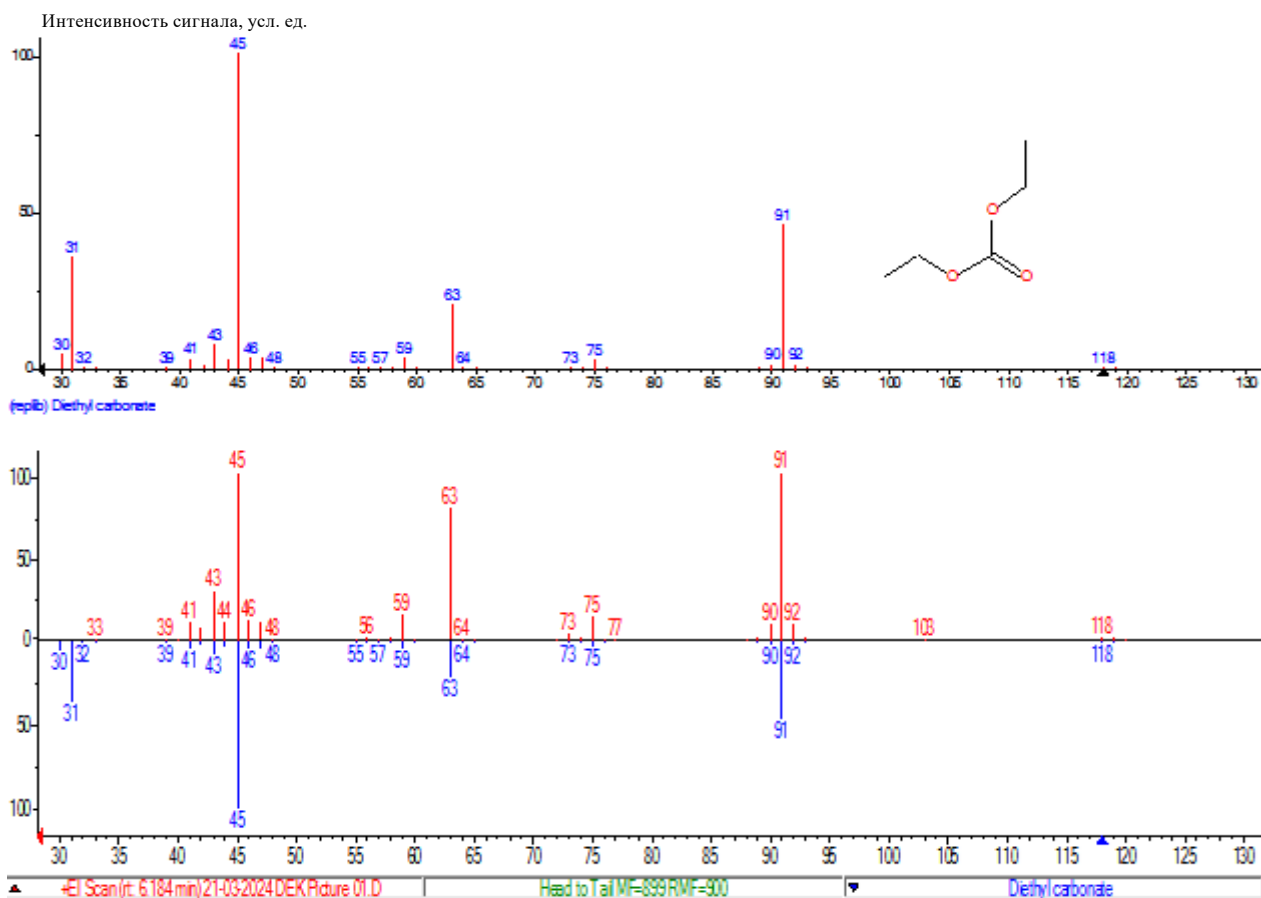


Рис. 1. Масс-спектр исследуемого чистого вещества диэтилкарбоната (а), сравнение рабочего (вверху) и библиотечного (внизу) масс-спектров (б)

Fig. 1. Mass spectrum of the identified substance (a) and comparison of the mass spectra of the identified substance (up) and the library (down) substance (b)

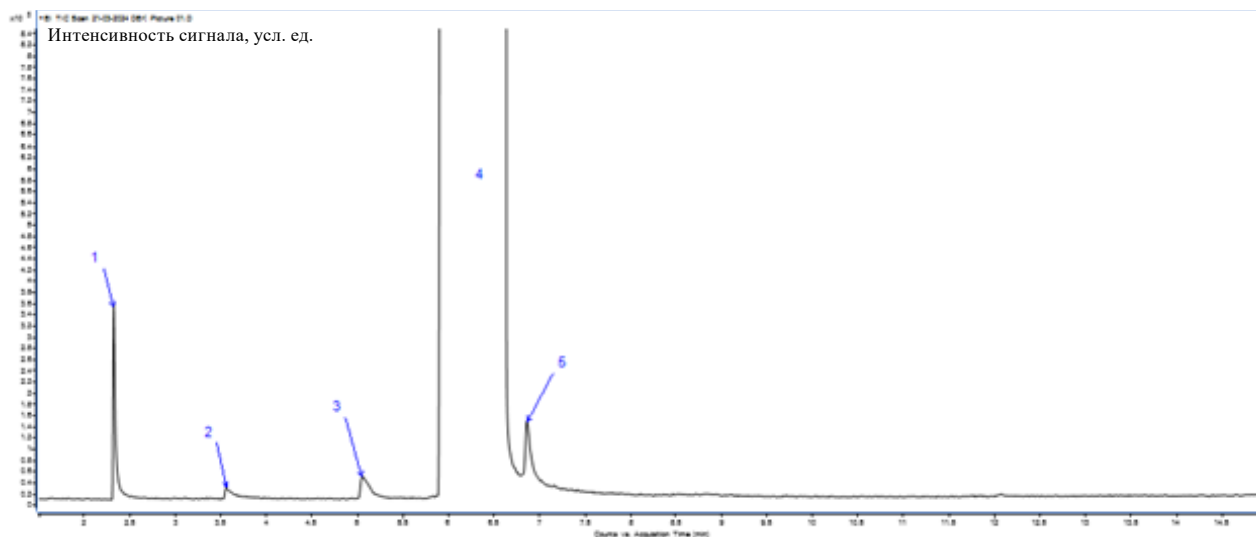


Рис. 2. Масс-хроматограмма чистого вещества диэтилкарбоната: 1 – диметилкарбонат; 2 – этилметилкарбонат; 3 – глицириновая кислота; 4 – диэтилкарбонат; 5 – этилбутират

Fig. 2. Mass chromatogram of a solution of diethyl carbonate in methanol: 1 – dimethyl carbonate; 2 – ethyl methyl carbonate; 3 – glyceric acid; 4 – diethyl carbonate; 5 – ethyl butyrate

На следующем этапе было необходимо выбрать оптимальный способ обработки полученных хроматографических данных: определить перечень калибрантов и алгоритм расчета содержания примесных компонентов. При выборе учитывали уровень содержания примеси и доступность аутентичного вещества¹². Если аутентичный калибрант отсутствовал, подходящий компонент для измерений массовой доли той или иной примеси выбирали, исходя из однотипности химической природы веществ для уменьшения неопределенности, связанной с различием в факторах отклика измеряемой примеси и выбранного калибранта [7]. Учитывали также, что технологический процесс серийного производства СО нецелесообразно дополнять новыми составляющими, если этого можно избежать.

¹² Илларионова Е. А., Сыроватский И. П. Основы метода масс-спектрометрии. Практическое применение метода: учебное пособие. Иркутск : Иркутский государственный медицинский университет, 2021. 49 с.

В этой связи для измерений массовой доли диметилкарбоната, этилметилкарбоната и диэтилкарбоната использовали аутентичные калибранты – соответствующие алкилкарбонаты. Содержание этилбутирата и глицериновой кислоты измеряли по фактору отклика основного компонента – диэтилкарбоната. Такой выбор обусловлен в первом случае химической схожестью соединений (бутират и карбонат – сложные эфиры, производные карбоновых кислот), и в обоих случаях позволяет оптимизировать процесс аттестации СО в режиме серийного производства. При этом, неопределенность, связанная с различием в факторах отклика обнаруженных примесей и калибрантов, была учтена в качестве дополнительного вклада в относительную суммарную стандартную неопределенность измерений массовой доли примесей РС и ЛОС: для этилбутирата такой вклад составил 17,6 %, для глицериновой кислоты – 29,6 %.

В табл. 3 обобщены результаты измерений содержания групп примесей в чистых веществах алкилкарбонатах.

Таблица 3. Массовая доля примесей в алкилкарбонатах

Table 3. Mass fraction of impurities in alkyl carbonates

Алкилкарбонаты	Группы примесей	Массовая доля, %	Суммарная стандартная неопределенность, %
Диметилкарбонат	Сумма ЛОС и РС	0,008 9	0,001 8
	Вода	0,025 0	0,000 5
	НП	менее 0,010	0,006
Диэтилкарбонат	Сумма ЛОС и РС	0,048	0,009 6
	Вода	0,022 9	0,000 4
	НП	менее 0,01	0,006
Этилметилкарбонат	Сумма ЛОС и РС	0,41	0,081
	Вода	0,055	0,001
	НП	менее 0,01	0,006
Этиленкарбонат	Сумма ЛОС и РС	0,028	0,005 6
	Вода	0,040	0,000 8
	НП	менее 0,01	0,006
Пропиленкарбонат	Сумма ЛОС и РС	0,037	0,007 4
	Вода	0,035	0,000 6
	НП	менее 0,01	0,006

Чистые вещества были расфасованы: диметилкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат, пропиленкарбонат – в ампулы из прозрачного стекла; этиленкарбонат – во флаконы из темного стекла с винтовой крышкой. Исследования однородности и стабильности материала СО были выполнены в соответствии с положениями ГОСТ ISO Guide 35–2015¹³. В качестве индикатора выбрали сумму примесей РС и ЛОС, обнаруженных в материале СО.

Учитывая рекомендованный диапазон температур хранения СО, исследование стабильности проводили при опорной температуре +4 °С и температуре испытаний +64 °С. По результатам исследований установлен срок годности СО – 3 года.

Пример бюджета неопределенности значения аттестованной характеристики СО на примере диэтилкарбоната – табл. 4. Метрологические характеристики опытных партий СО – табл. 5.

Разработка и определение метрологических характеристик СО состава многокомпонентного раствора алкилкарбонатов. Материал СО готовили объемно-весовым методом. В качестве исходных веществ использовали СО состава алкилкарбонатов и метанол. Массовую концентрацию алкилкарбонатов в метаноле устанавливали по расчетно-экспериментальной

¹³ ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

процедуре приготовления с учетом массовой доли ОК в ЧВ.

Специфика приготовления многокомпонентных растворов требует отдельного внимания к номенклатуре и содержанию встречаемых примесей в растворителе и исходных веществах.

Процедура контроля пригодности растворителя как часть рутинной практики не вызывает вопросов. Сложности с исходными веществами возникают, когда ЧВ является одновременно основным и примесным компонентом, что ожидаемо для соединений одного гомологического ряда. Например, как на рис. 2, в ЧВ диэтилкарбонате содержатся примеси гомологов – диметилкарбоната и этилметилкарбоната. Такая ситуация характерна для большинства алкилкарбонатов и может привести к искажению значения аттестованных характеристик СО.

По этой причине в рамках создания СО разработана методика измерений массовой доли примесей алкилкарбонатов в чистых веществах алкилкарбонатах, в соответствии с которой установлено перекрестное содержание аналитов друг в друге в диапазоне от 0,001 до 1 % с относительной расширенной неопределенностью 20 % (табл. 6).

Результаты измерений (табл. 6) были учтены при расчете массовой концентрации алкилкарбонатов в метаноле. В бюджет неопределенности были включены вклады, связанные с наличием перекрестных примесей в материале СО.

Таблица 4. Бюджет неопределенности измерений аттестованной характеристики СО состава диэтилкарбоната

Table 4. Uncertainty budget of measurements of certified characteristic of the diethyl carbonate CRM

№	Источник неопределенности	Тип оценки	Стандартная неопределенность, (вклад) %
1	Характеризация материала СО	А, В	0,011
2	Неоднородность СО	А	0,005 0
3	Нестабильность СО	А	0,003 7
Суммарная стандартная неопределенность, $u_c(w_B)$			0,012 6
Расширенная неопределенность ($k = 2$), $U(w_B) = 2 \times u_c(w_B)$			0,025
Принято			0,04

Таблица 5. Метрологические характеристики опытной партии СО состава алкилкарбонатов

Table 5. Metrological characteristics of the pilot batch of alkyl carbonate composition CRM

Утвержденные типы СО, сведения о которых содержатся во ФГИС «Аршин»	Аттестованная характеристика – массовая доля ОК, %	Расширенная неопределенность аттестованного значения (при $P = 0,95$, $k = 2$), %
ГСО 12544–2024 СО состава диметилкарбоната (дмКб-ВНИИМ)	99,97	0,02
ГСО 12545–2024 СО состава диэтилкарбоната (дэКб-ВНИИМ)	99,93	0,04
ГСО 12546–2024 СО состава пропиленкарбоната (пнКб-ВНИИМ)	99,93	0,04
ГСО 12547–2024 СО состава этиленкарбоната (энКб-ВНИИМ)	99,93	0,04
ГСО 12548–2024 СО состава этилметилкарбоната (эмКб-ВНИИМ)	99,54	0,23

Таблица 6. Результаты исследований алкилкарбонатов на перекрестные примеси

Table 5. Results of studies of alkyl carbonates for cross-contaminants

Наименование компонента	Массовая доля компонента, %				
	Диметилкарбонат	Диэтилкарбонат	Этилметилкарбонат	Этиленкарбонат	Пропиленкарбонат
Диметилкарбонат	–	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Диэтилкарбонат	0,025	–	0,005 3	< 0,001	< 0,001
Этилметилкарбонат	0,24	0,026	–	0,028	< 0,001
Этиленкарбонат	< 0,001	< 0,001	< 0,001	–	< 0,001
Пропиленкарбонат	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	–

Материал СО многокомпонентного раствора был расфасован в ампулы из прозрачного стекла, исследован на однородность и стабильность в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35–2015 и признан однородным и стабильным в выбранных условиях хранения – от +4 до +6 °С в границах установленного срока годности – 3 года. Стабильность материала СО исследовали изохронным методом при температурах +4 и +54 °С.

Вклады от характеристики, неоднородности и нестабильности алкилкарбонатов в растворе были установлены отдельно для каждого компонента, а затем, в целях унификации процесса серийного производства СО, приняты

одинаковыми и равными максимальным значениям, полученным в ходе исследований: вклад от характеристики СО (u_{har}) – 0,09 %; вклад от неоднородности СО (u_h) – 0,43 %; вклад от нестабильности СО (u_{stab}) – 0,51 %.

В табл. 7 представлен бюджет неопределенности аттестованных характеристик СО состава раствора алкилкарбонатов на примере диэтилкарбоната.

Из табл. 7 видно, что вклады от неоднородности и нестабильности в 4–5 раз превышают вклад от характеристики материала СО. Такая ситуация вполне предсказуема для СО состава растворов, аттестованная характеристика которых определена гравиметрически,

Таблица 7. Бюджет неопределенности аттестованных характеристик СО состава раствора алкилкарбонатов

Table 7. Uncertainty budget of certified characteristics of the alkyl carbonate solution CRM

№	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %
1	Характеризация СО, u_{har}	A, B	0,09
2	Неоднородность материала СО, u_h	A	0,43
3	Нестабильность СО, u_{stab}	A	0,51
Относительная суммарная стандартная неопределенность, $u_c(\rho_{комп})$			0,67
Относительная расширенная неопределенность ($k = 2$), $U(\rho_{комп})$			1,34
Принято			1,5

а гомогенность и стабильность исследованы с применением аналитических методов. Фактически представленные данные не указывают на вероятную неоднородность и/или нестабильность материала СО, а демонстрируют метрологические характеристики выбранного метода исследований, в нашем случае – метода ГХ–МС [8]. Более того, следуя положениям ГОСТ ISO Guide 35–2015, мы были вынуждены дважды учесть вклад аналитического метода: как результат исследований однородности и как результат исследований стабильности СО. Таким образом, относительная

неопределенность аттестованной характеристики СО состава раствора определено завышена, по крайней мере, в 1,5 раза.

СО состава раствора алкилкарбонатов зарегистрирован в ФИФ ОЕИ под номером ГСО 12745–2024 (5К6-ВНИИМ). Метрологические характеристики опытной партии СО обобщены в табл. 8.

Заключение

Анализ опыта сотрудничества с компаниями-производителями ЛИА, информации из открытых литературных источников

Таблица 8. Метрологические характеристики опытной партии ГСО 12745–2024

Table 8. Metrological characteristics of the pilot batch of GSO 12745–2024

Наименование аттестованной характеристики, единицы измерений	Аттестованное значение	Границы относительной погрешности аттестованного значения СО, $\pm \delta$, % (при $P = 0,95$)	Относительная расширенная неопределенность аттестованного значения СО, U , % (при $k = 2$ и $P = 0,95$)
массовая концентрация диметилкарбоната, мг/см ³	2,01	1,5	1,5
массовая концентрация диэтилкарбоната, мг/см ³	2,00	1,5	1,5
массовая концентрация этилметилкарбоната, мг/см ³	1,99	1,5	1,5
массовая концентрация этиленкарбоната, мг/см ³	1,99	1,5	1,5
массовая концентрация пропиленкарбоната, мг/см ³	2,00	1,5	1,5

и российских нормативных документов выявил необходимость разработки референтных материалов для измерений содержания алкилкарбонатов в различных природных и промышленных объектах.

В результате описанных в статье исследований разработаны пять новых типов СО состава чистых веществ алкилкарбонатов, которые необходимы в рамках производственного контроля исходных веществ и готовой продукции внутри технологического процесса изготовления ЛИА и при испытаниях ЛИА в штатных и нештатных режимах эксплуатации. Также создан СО состава многокомпонентного раствора алкилкарбонатов, который представляет практический интерес для гигиенического контроля воздуха рабочей зоны и экологического мониторинга различных объектов окружающей среды.

Представленные в ФИФ ОЕИ разработанные СО утвержденного типа метрологически прослеживаются к эталону соответствующей единицы величины – ГЭТ 208-2024 «Государственный первичный эталон в области органического анализа».

Описанные в статье исследования позволили создать унифицированный алгоритм определения чистоты чистых веществ алкилкарбонатов, который может быть использован в будущем для прочих гомологов и конгенов группы. Разработанная и документированная в форме методики процедура измерений содержания перекрестных примесей в чистых веществах была успешно опробована и реализована при изготовлении других многокомпонентных растворов, например, СО состава растворов ароматических углеводородов.

Благодарности: Авторы выражают благодарность участвовавшим в исследованиях старшим научным сотрудникам научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» Л. О. Метельковой и А. Ю. Ивановой.

Acknowledgments: The authors express their gratitude to the senior researchers of the Research Department of State Standards in the Field of Organic and Inorganic Analysis of

the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology Metelkova L. O. and Ivanova A. Y. who participated in the research.

Вклад авторов: Все авторы внесли вклад в концепцию и дизайн исследования. Крылов А. И. – разработка концепции исследований, общее руководство проведением работ; Михеева А. Ю. – курирование данных, проверка и редактирование текста рукописи, формулировка выводов; Будко А. Г. – работа с источниками литературы, написание и редактирование рукописи; Спирин С. В. – разработка методологии, проведение исследовательских работ, обработка экспериментальных данных, подготовка визуальных материалов.

Contribution of the authors: All authors contributed to the concept and design of the study. Krylov A. I. – development of the research concept, general supervision of the work; Mikheeva A. Yu. – data curation, checking and editing the text, formulating conclusions; Budko A. G. – work with literature sources, writing and editing the article; Spirin S. V. – development of the methodology, research work, processing experimental data, preparing visual materials.

Финансирование: Работа выполнена в рамках ГК № 120–38/2023 от 17.05.2023 на выполнение опытно-конструкторской работы по теме «Разработка и выпуск новых комплексов стандартных образцов и мер для обеспечения единства измерений по приоритетным направлениям в целях технологического суверенитета Российской Федерации» (шифр ОКР «Суверенитет»).

Funding: The work was carried out within the Government Contract No. 120–38/2023 dated 17.05.2023 for the implementation of experimental design work on the topic “Development and production of new complexes of reference standards and measures to ensure the uniformity of measurements in the priority areas for the purposes of securing technological sovereignty of the Russian Federation” code of the Development Work “SUVERENITET”.

Конфликт интересов: Крылов А. И. является членом редакционного совета журнала «Эталон. Стандартные образцы», но не имеет

никакого отношения к решению опубликовать эту статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Авторы являются сотрудниками учредителя журнала. Однако при написании рукописи статьи авторы руководствовались соображениями научной ценности полученного материала и заявляют о беспристрастности оценки полученных данных. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

Conflict of interest: Krylov A. I. is a member of the Editorial Board of the journal

„Measurement Standards. Reference Materials”, but this has nothing to do with the decision to publish this article. The article has undergone the peer review procedure adopted by the journal. The authors are employees of the journal founder. However, the authors were guided by reasons of the scientific value of the obtained material and declare the impartiality of the assessment of the obtained data. The authors declare no other conflicts of interest.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Потребность и потенциал импортозамещения стандартных образцов в Российской Федерации: анализ данных Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений / А. Н. Паньков [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 1. С. 47–58. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-47-58>
2. Ярмоленко О. В., Юдина А. В., Игнатова А. А. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2016. Т. 16, № 4. С. 155–195.
3. 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>
4. Крылов А. И., Михеева А. Ю., Ткаченко И. Ю. Контроль органических компонентов. Обеспечение прослеживаемости результатов измерений // Контроль качества продукции. 2017. № 11. С. 12–17.
5. Гладилович В. Д., Подольская Е. П. Возможности применения метода ГХ–МС (обзор) // Научное приборостроение. 2010. Т. 20, № 4. С. 36–49.
6. Мильман Б. Л., Журкович И. К. Обобщенные критерии идентификации химических соединений методами хроматографии – масс-спектрометрии // Аналитика и контроль. 2020. Т. 24, № 3. С. 164–173. <https://doi.org/10.15826/analitika.2020.24.3.003>
7. Михеева А. Ю. Измерение чистоты органических веществ: общие подходы и разработка оптимальной процедуры исследований чистого органического вещества // Измерительная техника. 2024. Т. 73, № 8. С. 56–68. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2024-8-56-68>
8. Будко А. Г. Метрологическое обеспечение измерений содержания приоритетных ксенобиотиков (фталатов) в природных и промышленных объектах : спец. 05.11.15. «Метрология и метрологическое обеспечение» : автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук / А. Г. Будко; ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Санкт-Петербург, 2024. Место защиты ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». URL: <https://www.vniim.ru/dissert.html> (дата обращения: 15.01.2025).

REFERENCES

1. Pankov A. N., Zyryanova I. N., Kremleva O. N., Volodina E. M., Fokina D. P., Suslova V. V. The need and potential for import substitution of reference materials in the Russian Federation: analysis of data from the federal information fund for ensuring the uniformity of measurements. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(1):47–58. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-47-58>
2. Yarmolenko O. V., Yudina A. V., Ignatova A. A. The state-of-the-art and prospects for the development of electrolyte systems for lithium power sources. *Electrochemical energy*. 2016;16(4):155–195. (In Russ.). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-4-155-195>
3. 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. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18>
4. 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.).
5. Gladilovich V. D., Podolskaya E. P. Possibilities of using the GC–MS method (review). *Scientific instrumentation*. 2010;20(4):36–49. (In Russ.).
6. Milman B. L., Zhurkovich I. K. Summarized criteria of chemical compounds identification by chromatography-mass spectrometry. *Analytics and control*. 2020;24(3):164–173. (In Russ.). <https://doi.org/10.15826/analitika.2020.24.3.003>

7. Mikheeva A. Yu. Measuring the purity of organic chemicals: general approaches and development of an appropriate procedure for research of pure organic chemicals. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2024;73(8):56–68. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2024-8-56-68>
8. Budko A. G. Metrological support for measurements of the content of priority xenobiotics (phthalates) in natural and industrial objects. PhD (Eng.). sci. diss., VNIIM. Available at: <https://www.vniim.ru/dissert.html> [Accessed 15 January 2025]. (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»
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Михеева Алена Юрьевна – канд. хим. наук, заместитель руководителя отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: may@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1032-5653>

Спирин Сергей Владимирович – и. о. руководителя лаборатории органического анализа 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: s.v.spirin@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0005-4405-4777>

Будко Александра Германовна – научный сотрудник отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: a.g.budko@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4288-2916>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anatoliy I. Krylov – Dr. Sci. (Chem.), Department Head of the Department of State Measurement Standards in the field of Organic and Inorganic Analysis, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Alena Yu. Mikheeva – Cand. Sci. (Chem.), Deputy Head of the Department of State Measurement Standards in the field of Organic and Inorganic Analysis, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: may@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1032-5653>

Sergey V. Spirin – Acting Head of the Laboratory of Organic Analysis of the Research Department of State Standards in the field of Organic and Inorganic Analysis, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: s.v.spirin@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0005-4405-4777>

Alexandra G. Budko – Researcher of the Department of State Measurement Standards in the field of Organic and Inorganic Analysis, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: a.g.budko@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4288-2916>