

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ имени Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»**

На правах рукописи



Будко Александра Германовна

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ
ПРИОРИТЕТНЫХ КСЕНОБИОТИКОВ (ФТАЛАТОВ) В ПРИРОДНЫХ И
ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ**

2.2.10 – Метрология и метрологическое обеспечение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2024

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:	Крылов Анатолий Иванович, доктор химических наук, руководитель отдела государственных эталонов в области органического и неорганического анализа (НИО 243) Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева», 190005, город Санкт-Петербург, Московский проспект, д.19.
Официальные оппоненты:	Прокунин Сергей Викторович, доктор технических наук, заместитель начальника по научной работе научно-исследовательского отделения физико-химических и электрических измерений Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»; Поваров Владимир Глебович, доктор химических наук, научный руководитель проекта аппарата управления научного центра «Оценка техногенной трансформации экосистем» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт аналитического приборостроения Российской академии наук», 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31-33, лит. А.

Защита диссертации состоится «29» октября 2024 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета 32.1.001.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» по адресу: 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» и на сайте по ссылке: <https://www.vniim.ru/dissert.html>

Автореферат разослан « » _____ 2024 года.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направить по адресу: 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19, ученому секретарю диссертационного совета 32.1.001.01 Чекирде Константину Владимировичу.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук



К.В. Чекирда

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

С начала прошлого века происходит интенсивное развитие химической промышленности. Широкий спектр различных классов и типов веществ является предметом крупнотоннажного химического синтеза. Часть химических соединений выходит на рынки напрямую, например, хлорорганические, фосфорорганические и азоторганические пестициды, которые применяются для борьбы с сельскохозяйственными вредителями и возбудителями болезней растений, различные фармацевтические препараты, пищевые добавки и т.д. Некоторые вещества используются в качестве добавок к уже имеющимся материалам для улучшения их физико-химических свойств, например, сложные эфиры ортофталевой кислоты – фталаты, являющиеся пластификаторами при изготовлении полимерных материалов различного назначения.

С точки зрения попадания продукции химического синтеза (целевой или нецелевой) в окружающую среду (или в биосреды – растения, животные, человеческий организм) соответствующие вещества, в большей части, входят в категорию ксенобиотиков, чужеродных для природы и человека химических веществ. К этой категории относятся и фталаты. Фталаты мало подвергаются химическому, термическому и фотолитическому разложению, легко переносятся по воздуху и воде и имеют свойство накапливаться в жирах.

Начиная с конца прошлого века, многие страны начали отказываться или ограничивать производство некоторых фталатов, однако они по-прежнему попадают в окружающую среду поскольку являются самыми распространенными пластифицирующими добавками при производстве поливинилхлорида, который широко используется в напольных и настенных покрытиях, предметах одежды и обуви, при производстве различных емкостей для хранения пищевой продукции и т.д. Как показано в работе фталаты также используются в парфюмерно-косметической продукции для связывания компонентов продукции и усиления аромата.

Проблема определения фталатов в различных природных и промышленных объектах является международной в силу необходимости обеспечения безопасности экспортируемой (или импортируемой) продукции, а также для выполнения контроля объектов окружающей среды, включая международные территории, в силу повсеместной распространенности продукции, содержащей фталаты и их способности легко мигрировать из тела полимера.

Для повышения достоверности результатов измерений, обеспечения их признания на международном уровне необходимо применять сертифицированные стандартные образцы и/или стандартные образцы утвержденного типа (далее – ГСО), обеспеченные метрологической прослеживаемостью. Национальные метрологические институты некоторых

стран и ряд коммерческих организаций выпускают ограниченный ассортимент как сертифицированных стандартных образцов (certified reference materials CRMs), так и стандартных образцов без сертифицированных значений (reference materials – RMs) некоторых фталатов, однако в Российской Федерации до настоящего времени такие СО отсутствовали.

Таким образом, разработка СО фталатов в растворах и материалах, а также методического обеспечения в виде методик измерений является актуальной задачей, решение которой позволит гарантировать выполнение Федерального закона «Об обеспечении единства измерений» ФЗ-102 и сопоставимость результатов не только на территории РФ, но и на международным уровне.

Степень разработанности темы исследования

Необходимость прослеживания аттестованных значений ГСО в области органического анализа к соответствующим единицам величин посредством отечественной эталонной базы обоснована в работах Крылова А.И., Эпштейна Н.А., Налобина Д.П., Корсуна О.Н., Жагоры Н.А., Леонтьева Д.А. и др. Однако, до недавнего времени производители стандартных образцов органических соединений не имели такой возможности, что плохо согласовывалось с международной практикой национальных метрологических институтов. В 2015 году, на основании теоретических исследований специалистов ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, под руководством Конопелько Л.А. был разработан и утвержден Государственный первичный эталон «ГПЭ 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», который был усовершенствован в 2019 и 2023 годах. Утверждение ГЭТ-208 позволило обеспечить прослеживаемость разрабатываемых ГСО.

Использование метода «100 минус сумма примесей» для определения чистоты органических веществ активно применяется не только на территории РФ, но и учеными из национальных метрологических институтов других государств: Ishikawa K., Duewer, D., Hoguei Li, Van Cleuvenbergen R., Nogueira R., Zhang B. и др., а для исследования однородности и стабильности многокомпонентных растворов используют метод газовой хроматографии – масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, например Van Cleuvenbergen R.

Для выполнения Федерального закона №102-ФЗ в рамках измерений содержания фталатов в объектах окружающей среды необходимо полное обновление/совершенствование методического обеспечения этих измерений, поскольку до проведения настоящих исследовательских работ на территории РФ отсутствовали ГСО фталатов как чистых веществ и/или растворов, так и матричного типа, что делало невозможным установление

прослеживаемости результатов измерений и обеспечения выполнения Федерального закона №102-ФЗ.

Цель работы

Обеспечение единства измерений содержания фталатов в природных и промышленных объектах путем обеспечения прослеживаемости результатов измерений, полученных при использовании рутинных методик, к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208-2024.

Основные задачи исследования:

1. Анализ литературных источников и нормативной документации в области определения массовой доли и/или массовой концентрации фталатов в различных природных и промышленных объектах.

2. Разработка и научное обоснование использования алгоритма определения чистоты веществ, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении, применяемых в качестве первичных эталонных чистых веществ, адаптированного для аттестации группы фталатов, основанного на методе массового баланса.

3. Разработка процедуры оценки метрологических характеристик стандартного образца состава раствора шести приоритетных фталатов (диметилфталат, диэтилфталат, ди(*n*-бутил)фталат, бензилбутилфталат, ди(2-этилгексил)фталат, ди(*n*-октил)фталат) в метаноле, используемого для построения градуировочных характеристик при реализации методик измерений.

4. Разработка и валидация референтной методики измерений массовой доли шести приоритетных фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди(*n*-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и ди(*n*-октил)фталата) в объектах на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии с изотопным разбавлением с целью уменьшения расширенной неопределенности в 1,7...4,8 раза по сравнению с рутинными методиками измерений.

5. Разработка и исследование метрологических характеристик стандартного образца состава массовой доли фталатов (ди(*n*-бутил)фталата и ди(2-этилгексил)фталата) в полимерном материале на основе поливинилхлорида для обеспечения внутри- и межлабораторного контроля результатов измерений.

Область исследования

Соответствует пункту 5 «Совершенствование системы обеспечения единства измерений и метрологической инфраструктуры страны» паспорта специальности 2.2.10 «Метрология и метрологическое обеспечение».

Научная новизна исследования

1. Обоснован, разработан и внедрен в виде методических рекомендаций, вошедших в состав эталонной документации ГЭТ 208, алгоритм определения чистоты органических веществ, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении, унифицирующий процедуру аттестации данной группы веществ в качестве первичных эталонных чистых веществ и/или эталонов сравнения, адаптированный для группы фталатов, с учетом специфики их синтеза, позволяющий провести исчерпывающее исследование содержания примесных соединений за счет комбинирования аналитических методов при обеспечении расширенной неопределенности измерений массовой доли фталатов не более 0,20 %.

2. Обоснованы и установлены метрологические характеристики стандартного образца состава раствора шести приоритетных фталатов в метаноле с учетом инструментальных источников неопределенности при исследовании неоднородности и нестабильности стандартного образца, обеспечивающие относительную расширенную неопределенность аттестованного значения массовой доли (концентрации) не более 2 %, сопоставимую с относительной расширенной неопределенностью стандартных образцов, выпускаемых Национальными метрологическими институтами других государств.

3. Оптимизированы методические подходы при определении содержания шести приоритетных фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и ди(н-октил)фталата) в полимерной матрице на основе поливинилхлорида, позволяющие обосновать и подобрать условия подготовки проб, а также метода газохроматографического анализа с масс-селективным детектированием и изотопным разбавлением, обеспечивающие уменьшение относительной расширенной неопределенности результатов измерений в диапазоне от 10 до 5000 мг/кг до 8 %, что в 1,7...4,8 раз меньше, по сравнению с рутинными методиками (методами) измерений.

4. Обоснована и реализована процедура изготовления стандартных образцов состава массовой доли фталатов и/или аналогичных аналитов в полимерных матрицах, включающая многократно повторяющийся цикл охлаждения-измельчение-фракционирование, с целью получения гранул размером 0,5-1,0 мм и последующей гомогенизации материала, обеспечивающая относительную расширенную неопределенность аттестованных значений не

более 11 %, что соответствует характеристикам стандартных образцов, выпускаемых Национальными метрологическими институтами других государств.

Практическая значимость результатов исследования

1. Разработаны нормативные документы, внесенные в состав эталонной документации при совершенствовании ГЭТ 208:

а) методические рекомендации 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 МР 9-2019 Редакция 2);

б) методические рекомендации по измерению массовой доли примесей нелетучих соединений в чистых органических веществах, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении (Хд 1.456.497 МР12-2019 Редакция 2),

которые являются методической базой при воспроизведении единицы массовой доли основного компонента веществ, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении и позволяют разработать методики характеристики чистых органических веществ диметилфталата, диэтилфталата, ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата, ди(н-октил)фталата (Хд 4.092.000-021 МА3-2019, Хд 4.092.000-022 МА3-2019, Хд 4.092.000-017 МА3-2019, Хд 4.092.000-019 МА3-2019, Хд 4.092.000-018 МА3-2019, Хд 4.092.000-020 МА3-2019).

2. Разработан и аттестован стандартный образец состава раствора шести приоритетных фталатов в метаноле, позволяющий обеспечивать прослеживаемость результатов методик измерений, посредством калибровки (градуировки) оборудования, к ГЭТ 208 (ГСО 11366-2019);

4. Разработана и аттестована 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 (ФР.Р1.31.2019.00004);

5. Внесены в базу данных Международного Бюро Мер и Весов измерительные возможности ВНИИМ в области определения содержания аналитов с низкой полярностью в пластике (эфиров фталевой кислоты в поливинилхлориде) в диапазоне от 10 до 5000 мг/кг с относительной расширенной неопределенностью ($P=0,95$, $k=2$) 10 % (дата утверждения 24.06.2021 г).

5. Разработан стандартный образец состава массовой доли фталатов (ди(н-бутил)фталата и ди(2-этилгексил)фталата) в полимерных материалах на основе поливинилхлорида, который обеспечивает качество измерений при валидации и /или верификации методик измерений (ГСО 12592-2024).

Внедрение результатов работы

Аттестованные первичные эталонные чистые органические вещества и процедура измерений, задокументированная позднее как референтная методика измерений шести приоритетных фталатов в объектах на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, были применены для проведения высокоточных измерений на ГЭТ 208 при участии в международных ключевых сличениях CCQM-K133/P170 «Аналиты с низкой полярностью в пластике «Эфиры фталевой кислоты в поливинилхлориде (ПВХ)», что позволило получить строчки СМС – измерительные возможности в области определения содержания аналитов с низкой полярностью в пластике (эфиров фталевой кислоты в поливинилхлориде) в диапазоне от 10 до 5000 мг/кг с относительной расширенной неопределенностью ($P=0,95$, $k=2$) 10 % (дата утверждения 24.06.2021 г).

Разработанные методические рекомендации по измерению массовой доли примесей летучих органических соединений и родственных соединений в чистых органических веществ, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении (Хд 1.456.497 МР 9-2019) и методические рекомендации по измерению примесей нелетучих соединений в чистых органических веществ, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении (Хд 1.456.497 МР12-2019) вошли в комплект документов при совершенствовании ГЭТ 208 в 2023 году (Приказ Росстандарта № 264 от 01.02.2024 г.) и являются методической базой при воспроизведении единицы массовой доли основного компонента органических веществ, пригодных к очистке методом перегонки.

Методология и методы диссертационного исследования

При решении задач диссертационного исследования были применены: теоретический анализ метрологического обеспечения в области измерений содержания фталатов в природных и промышленных объектах, экспериментальные методы при исследовании метрологических характеристик первичных эталонных чистых веществ, стандартных образцов и референтной методики измерений, включая алгоритмы статистической обработки результатов измерений.

Положения, выносимые на защиту

1. Предложенный алгоритм определения чистоты фталатов, базирующийся на методе массового баланса, а также разработанные принципы оценки расширенной неопределенности результатов измерений, учитывающие качественное и количественное содержание примесей, являются основой для аттестации фталатов, как первичных эталонных чистых веществ, используемых в качестве исходного материала при разработке стандартного образца состава раствора шести приоритетных фталатов в метаноле, и обеспечивают возможность определения метрологических характеристик с относительной расширенной неопределенностью не более 2 % при учете инструментальных источников неопределенности.

2. Разработанная референтная методика измерений содержания фталатов в полимерных матрицах на основе поливинилхлорида, основанная на методе газовой хроматографии/масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, учитывающая параметры технологического процесса измерения, обеспечивает относительную расширенную неопределенность измерений в 1,7...4,8 раза меньше, по сравнению с методиками измерений, применяемыми при рутинном анализе, и позволяет вычислить значения массовой доли фталатов в поливинилхлориде стандартного образца, используемого для обеспечения внутри- и межлабораторного контроля результатов измерений.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность научных результатов, полученных в диссертационной работе базируется на адекватности примененного алгоритма оценки чистоты веществ, корректной реализации используемых инструментальных методов и подходов при разработке и определении метрологических характеристик стандартных образцов и референтной методики измерений, а также подтверждением степени эквивалентности Государственного первичного эталона ГЭТ-208 эталонам национальных метрологических институтов других государств в рамках международных ключевых сличений.

Личный вклад автора

Автором самостоятельно проведен анализ документов по стандартизации, методик измерений, методических указаний и др. с целью выбора оптимальных методических подходов при определении содержания фталатов в природных и промышленных объектах; разработан алгоритм определения чистоты веществ, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении, проведена адаптация данного алгоритма для определения чистоты фталатов в результате чего выполнены исследования по аттестации первичных эталонных чистых веществ шести фталатов; проведена разработка и установлены метрологические характеристики стандартного образца состава раствора шести

приоритетных фталатов в метаноле, учитывающая неопределенности от инструментальных составляющих газовой хроматографии/масс-спектрометрии при исследовании однородности и стабильности; выполнена экспериментальная часть и обработка результатов измерений международных сличений ССQM-K133/P170 «Аналиты с низкой полярностью в пластике «Эфиры фталевой кислоты в поливинилхлориде (ПВХ)», проводимых под эгидой Консультативного комитета по количеству вещества Международного Бюро Мер и Весов; разработана методическая часть референтной методики измерений шести приоритетных фталатов в объектах из поливинилхлорида, определены вклады в относительную суммарную стандартную неопределенность; разработана технология изготовления стандартного образца состава массовой доли фталатов в поливинилхлориде, проведены исследования по определению его метрологических характеристик.

Все приведенные в работе результаты исследований получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Во всех работах, которые выполнены в соавторстве, соискатель непосредственно участвовал в постановке задач, экспериментальных исследованиях, обработке, обобщении и анализе полученных результатов.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертационного исследования и отдельные результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях: IV Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Россия, Санкт-Петербург, 2020 г.), IV Съезд аналитиков России (Россия, Москва, 2022 г.).

Публикации

По результатам диссертационных исследований опубликовано 8 научных работ, в том числе, 5 статей в рекомендованных ВАК рецензируемых научных изданиях, 2 в сборниках трудов международных и российских конференций, утвержден 1 нормативный документ (ФР.Р1.31.2019.00004).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, приложений и списка литературы, включающего 148 библиографических ссылок. Общий объем работы составляет 165 страницы машинописного текста, включая 19 рисунков и 107 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель, задачи и научная новизна, а также определена практическая значимость полученных результатов и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ состояния метрологического обеспечения, в том числе методов и средств измерений, нормативных документов и стандартов, в области определения содержания фталатов в природных и промышленных объектах, который наглядно демонстрирует необходимость разработки отечественных стандартных образцов, способных обеспечить метрологическую прослеживаемость результатов измерений к ГЭТ 208, с техническими и метрологическими характеристиками, удовлетворяющими современным и перспективным требованиям. Выявлена необходимость разработки референтных методик измерений, предназначенных для установления метрологических характеристик стандартных образцов матриц, контроля правильности результатов измерений, полученных с использованием других методик (методов) измерений аналогичных величин, и выполнения измерений в арбитражных целях. Проведённый анализ литературных источников, в том числе нормативных документов, позволил поставить цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена научному обоснованию унифицированного алгоритма определения чистоты органических веществ, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении (далее – ВПП).

В ходе исследований предложен алгоритм определения чистоты органических веществ, основанный на разделении примесных соединений на группы (пять групп), в зависимости от их качественных и количественных характеристик, приведенных на рисунке 1.

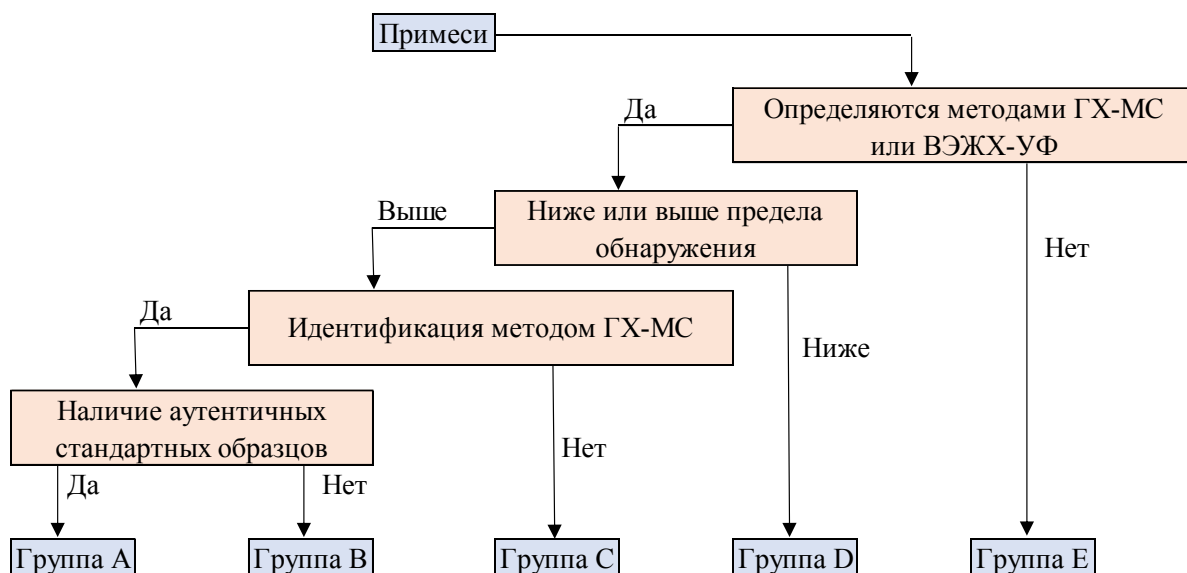


Рисунок 1 – Алгоритм определения примесей для веществ группы ВПП

Идентификация веществ и определение содержания примесей проведены с использованием подходящих аналитических методов на эталонных установках, входящих в состав ГЭТ 208. Выполнен расчет бюджета неопределенности для каждой группы примесей.

Детальное описание аналитической части процедуры определения чистоты ВПП и расчета относительной суммарной неопределенности для каждой группы примесей приведено в тексте диссертационной работы.

Унифицированная процедура реализована при аттестации шести фталатов в качестве первичных эталонных чистых органических веществ (далее – ПЭЧВ).

Все проводимые исследования по определению массовой доли примесей были статистически обработаны, результаты измерений, сопровождаются данными о стандартной, суммарной и расширенной неопределенности этих измерений. Аттестованные характеристики ПЭЧВ фталатов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики аттестованных ПЭЧВ группы фталатов

Наименование компонента	Массовая доля основного компонента, %	Расширенная неопределенность, %
Диметилфталат	99,60	0,10
Диэтилфталат	99,79	0,06
Ди(н-бутил)фталат	99,46	0,18
Бензилбутилфталат	98,83	0,30
Ди(2этилгексил)фталат	99,78	0,06
Ди(н-октил)фталат	99,34	0,20

Разработанные, на основе алгоритма определения чистоты ВПП, методические рекомендации по измерению массовой доли примесей летучих органических соединений и родственных соединений в чистых органических веществ, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении (Хд 1.456.497 МР 9-2019) и методические рекомендации по измерению массовой доли примесей нелетучих соединений в чистых органических веществах, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении (Хд 1.456.497 МР12-2019), являются методической базой при воспроизведении единицы массовой доли основного компонента веществ, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении с целью перевода их в статус стандартных образцов утвержденного типа (ГСО), которые включены в комплект методической документации усовершенствованного ГЭТ 208 в 2023 году (Приказ Росстандарта № 264 от 01.02.2024 г.).

В третьей главе приведено обоснование состава и характеристик стандартного образца (СО) состава раствора эфиров ортофталевой кислоты (фталатов) в метаноле, его изготовление и определение метрологических характеристик.

Материал кандидата в СО изготовлен гравиметрическим и объемно-гравиметрическим методом. Значение массовой доли и массовой концентрации индивидуальных фталатов в

приготовленном растворе (характеризация СО) установлено по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления.

В соответствии с ГОСТ 8.315 и ГОСТ ISO Guide 35 проведены необходимые исследования по оцениванию однородности материала и стабильности СО.

Полученные при исследовании однородности материала экспериментальные данные обработаны в соответствии со схемой однофакторного дисперсионного анализа *ANOVA*, расчеты по определению однородности материала СО выполнены для каждого индивидуального фталата.

Исследование стабильности материала СО осуществляли изохронным способом («метод ускоренного старения»). Продолжительность исследования составила 68 дней, с учетом предполагаемого срока хранения 3 года. По результатам исследований сделан вывод о стабильности СО при выбранных температурах хранения и транспортирования в течение заявленного срока годности.

При расчете суммарной стандартной неопределенности аттестованных характеристик учтен вклад неопределенности не только от характеристики СО, но и вклады неопределенности от неоднородности материала и нестабильности СО. Причиной этому является инструментальная составляющая – исследования однородности и стабильности СО проводятся методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии для которой неопределенность результатов измерений, оцениваемая по типу А, априори более высокая (стандартное квадратичное отклонение (далее – СКО) интегрирования хроматографических пиков составляет порядка 2%), чем неопределенность, оцениваемая по типу А, от способа характеристики материала – гравиметрии (СКО результатов измерений массы не превышает 0,01 %). В результате статистической обработки данных, вклад неопределенности от неоднородности материала СО составляет 0,80 %, а вклад неопределенности от нестабильности СО – 0,52 %).

По окончании проведенных исследований выполнен расчет бюджета неопределенности аттестованных характеристик СО, представленный в таблице 2.

Аттестованные характеристики для одной из партий СО приведены в таблице 3.

Разработанные, исследованные и аттестованные характеристики СО состава раствора эфиров ортофталевой кислоты (фталатов) в метаноле соответствуют метрологическим требованиям, установленным при разработке СО.

Таблица 2 – Бюджет неопределенности аттестованных характеристик фталатов в растворе СО (массовая доля/массовая концентрация компонента)

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

Таблица 3 - Метрологические характеристики партии 3 СО

Наименование индивидуального компонента	Аттестованное значение		Относительная расширенная неопределенность U при $k=2^*$, %
	массовая концентрация компонента, мг/см ³	массовая доля компонента, мг/г	
Диметилфталат	2,04	2,58	2
Диэтилфталат	2,05	2,59	
Ди(н-бутил)фталат	1,98	2,50	
Бензилбутилфталат	1,98	2,51	
Ди(2-этилгексил)фталат	2,02	2,55	
Ди(н-октил)фталат	2,01	2,54	
* Соответствует границам допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО $\pm\delta$ (в %) при $P=0,95$.			

Применение разработанного СО обеспечивает метрологическую прослеживаемость получаемых результатов измерений содержания фталатов в природных и промышленных объектах к ГЭТ 208, что в свою очередь обеспечивает выполнение Федерального закона №102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

По результатам проведенных испытаний в целях утверждения типа СО состава раствора эфиров ортофталевой кислоты (фталатов) в метаноле (6Фтлт-ВНИИМ) был присвоен номер в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов – ГСО 11366-2019.

В четвертой главе диссертационной работы приведено обоснование необходимости разработки референтной методики измерений (далее - РМИ) массовой доли шести

приоритетных фталатов в полимерной матрице на основе поливинилхлорида (далее – ПВХ) и результаты ее применения.

Основанием для разработки РМИ послужило участие ВНИИМ в международных ключевых сличениях CCQM-K133 «Phthalate esters in Polyvinyl Chloride (PVC)» («Эфиры фталевой кислоты в поливинилхлориде (ПВХ)»), проведенных КККВ МБМВ (CCQM ВІРМ) в 2018 году с целью подтверждения калибровочных и измерительных возможностей национальных метрологических институтов в данной области измерений. На рисунке 2 приведен пример результатов участия в сличениях CCQM-K133: определение ди(н-бутил)фталата в поливинилхлориде с высоким содержанием аналитов.

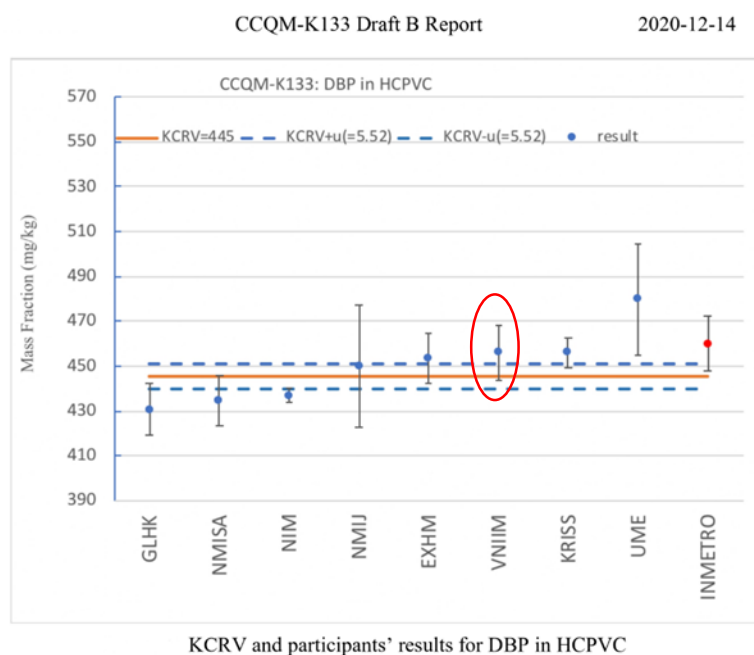


Рисунок 2 – Опорное значение ключевых сличений (KCRV) и результаты участников.

Определение ДБФ в ПВХ с высоким содержанием аналитов

По результатам участия в сличениях признаны измерительные возможности РФ (ВНИИМ) в области определения содержания аналитов с низкой полярностью в пластике (эфиров фталевой кислоты в поливинилхлориде) в диапазоне от 10 до 5000 мг/кг с относительной расширенной неопределенностью ($P=0,95$, $k=2$) – 10 %. Измерительные возможности опубликованы в базе данных KCDB 24 июня 2021 г.

В процессе разработки РМИ установлены оптимальные подходы и методы, такие как: метод извлечения аналитов из полимерной матрицы, время, гарантирующее количественное извлечение аналитов, осаждающий растворитель, масса навески и некоторые другие. В качестве аналитического был использован метод газовой хроматографии/масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (далее – ГХ/МС/ИР), который признан условно первичным и основан на внесении в пробу изотопно-меченых аналогов аналитов. Для обеспечения

результатов измерений РМИ метрологической прослеживаемостью в качестве калибранта использован СО утвержденного типа, разработанный ранее (ГСО 11366-2019).

Градуировка оборудования в полном диапазоне измерений была проведена для подтверждения диапазона линейности относительно целевых соединений, а также для выполнения предварительных измерений с целью определить область точечной градуировки. Точечную градуировку выполнена после проведения градуировки в полном диапазоне и получения предварительных результатов измерений аналитов в пробе. В качестве критерия приемлемости результатов измерений принято СКО результатов измерений, равное 5 % для градуировки в полном диапазоне и 2 % для точечной градуировки.

В процессе исследований были установлены и оценены показатели повторяемости и промежуточной прецизионности (варьируемые факторы: «оператор» и «время») РМИ, а также установлены процедуры и нормативы их контроля.

Формирование бюджета неопределенности выполнено по результатам экспериментальных исследований. Бюджет неопределенности РМИ приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Бюджет неопределенности РМИ

№ п/п	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, (вклад) %, массовой доли индивидуальных фталатов
1	Градуировочная характеристика, u_{RF} , включающая:		
	- усреднение относительных факторов отклика, u_{RFki}	A	0,82
	- нестабильность градуировочной характеристики, u_d	A	0,58
	- приготовление градуировочных растворов, u_{BC}	B	1,18
2	Измерение массы навески u_{m_j}	B	0,052
3	Приготовление и внесение внутреннего стандарта $u_{m_{BC}}$	B	0,59
4	Разброс результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности, u_A	A	3,0
5	Возможная неполнота извлечения по причине частичной растворимости матрицы, u_f	B	1,5
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_w^o			3,75
Относительная расширенная неопределенность ($k=2$), $U^o=2*u_w^o$			7,5
Принято:			8

Метрологические характеристики РМИ приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Метрологические характеристики РМИ

Определяемый компонент (аналит)	Диапазон измерений массовой доли компонента, мг/кг	Относительное стандартное отклонение результатов единичных измерений в условиях повторяемости σ_r , %	Относительное стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности $\sigma_{I(ТО)}$, %	Относительная расширенная неопределенность измерений, U^0 , % (при $k=2$) ¹⁾
диметилфталат диэтилфталат ди(н-бутил)фталат бензилбутилфталат ди(2-этилгексил)фталат ди(н-октил)фталат	от 10 до 5000	2	3	8
¹⁾ Указанная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений ($\pm\delta$) при доверительной вероятности $P = 0,95$.				

По результатам участия в ключевых сличениях ССQM-K133/P170, которые были организованы с целью демонстрации калибровочных и измерительных возможностей национальных метрологических институтов в данной области измерений, признаны измерительные возможности РФ (ВНИИМ) в области определения содержания аналитов с низкой полярностью в пластике (эфиров фталевой кислоты в поливинилхлориде) в диапазоне от 10 мг/кг до 5000 мг/кг с относительной расширенной неопределенностью ($P=0,95$, $k=2$) 10 %. Измерительные возможности опубликованы в базе данных KCDB 24 июня 2021 г.

В результате разработки РМИ были определены оптимальные методические подходы с целью установления относительной расширенной неопределенности измерений в 1,7...4,8 раза меньше, по сравнению с имеющимися методиками измерений содержания фталатов, и проведена оценка показателей повторяемости и промежуточной прецизионности, составлен бюджет неопределенности РМИ, обоснована и подтверждена повышенная точность результатов измерений по сравнению с рутинными методиками (методами).

Результатом проделанной работы является присвоение РМИ номера в Государственном реестре – ФР.P1.31.2019.00004).

В пятой главе обоснованы и установлены требования к стандартному образцу массовой доли фталатов в поливинилхлориде, методы его изготовления и исследования метрологических характеристик, которые были использованы при его изготовлении.

В качестве материала кандидата СО был выбран доступный коммерческий продукт, содержащий в своем составе ди(н-бутил)фталат и ди(2-этилгексил)фталат. В процессе подготовки материала СО к аттестации были выбраны оптимальные процедуры измельчения,

фракционирования и гомогенизации, детальное описание которых приведены в полном тексте диссертации.

Значение массовой доли индивидуальных фталатов в материале кандидата СО (характеризация СО) устанавливали по расчетной процедуре, описанной в РМИ (ФР.Р1.31.2019.00004).

В соответствии с ГОСТ ISO Guide 35, для сертификации (аттестации) СО необходимо проводить не только характеризацию материала, но и исследования по оценке его однородности и стабильности.

Оценивание однородности материала СО проводят методом ГХ-МС с изотопным разбавлением, программу исследования разрабатывают с учетом положений ГОСТ ISO Guide 35 и ГОСТ 8.531. Полученные экспериментальные данные обрабатывают в соответствии со схемой однофакторного дисперсионного анализа ANOVA. По результатам исследований установлено, что партия материала СО является однородной. Вклад неопределенности от неоднородности материала, который составил 2,0 %, был учтен при расчете бюджета неопределенности аттестованных характеристик СО.

Исследование стабильности материала СО осуществляли изохронным способом («метод ускоренного старения»), продолжительность данного исследования составила 34 дня с учетом предполагаемого срока хранения 3 года. Статистически значимого изменения за период исследования стабильности материала не обнаружено. Вклад неопределенности от нестабильности материала (3,0 %) был учтен при расчете бюджета неопределенности аттестованных характеристик СО.

По результатам проведенных исследований был выполнен расчет бюджета неопределенности аттестованных характеристик СО. Результаты расчетов обобщены и представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Бюджет неопределенности аттестованных характеристик СО массовой доли фталатов в ПВХ

№ п/п	Источник неопределенности	Относительная стандартная неопределенность, (вклад) %
1	Характеризация материала СО, u^o_{char}	4,0
2	Неоднородность материала СО, u^o_h	2,0
3	Нестабильность материала СО, u^o_{stab}	3,0
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_c		5,4
Относительная расширенная неопределенность ($k=2$), $U^o=2*u^o_c$		10,8
Принято:		11

На основании проведенных исследований, СО массовой доли фталатов в полимерной матрице на основе ПВХ оформлены и переданы в службу эталонных материалов документы для прохождения испытаний в целях утверждения типа, аттестованные характеристики партии материала СО приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Метрологические характеристики партии СО массовой доли фталатов в ПВХ

Наименование вещества (компонента)	Аттестованное значение массовой доли компонента, мг/г	Относительная расширенная неопределенность U при $k = 2^*$, %
Ди(н-бутил)фталат	0,046	11
Ди(2-этилгексил)фталат	45,8	
* Соответствует границам допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения $CO \pm \delta$ (в %) при $P = 0,95$.		

Новый СО массовой доли фталатов в ПВХ обеспечивает качество измерений при валидации и /или верификации методик измерений.

Теоретико-методологический подход к процедуре изготовления и аттестации матричного СО состава массовой доли фталатов в ПВХ, основанный на физико-химических свойствах поливинилхлорида, позволил повысить точность проводимых измерений в области определения содержания фталатов в полимерных материалах на основе ПВХ.

Практической значимостью полученных результатов является обеспечение расширения возможностей валидации, аттестации методик измерения массовой доли фталатов в полимерных материалах на основе ПВХ, оценки пригодности методик (методов) измерений и контроля точности результатов измерений.

Разработанный СО может применяться при решении измерительных задач и выполнении различных видов метрологических работ, в т. ч. — метрологического назначения в области полимерной и резинотехнической промышленности, пищевой промышленности, охране окружающей среды и научных исследованиях.

По результатам проведенных испытаний в целях утверждения типа СО массовой доли фталатов в ПВХ был присвоен номер в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов – ГСО 12592-2024.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен комплексный анализ состояния метрологического обеспечения измерений содержания фталатов в природных и промышленных объектах, включающий в себя анализ документов по стандартизации, методик измерений, методических указаний и др., который выявил потребность в развитии метрологического обеспечения измерений содержания фталатов в природных и промышленных объектах, в том числе, аттестации

первичных эталонных чистых веществ и эталонов сравнения, разработке и определении метрологических характеристик стандартных образцов и референтной методики измерений, основанной на методе газовой хроматографии/масс-спектрометрии с изотопным разбавлением.

2. Разработан и научно обоснован алгоритм определения чистоты веществ, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении, применяемых в качестве первичных эталонных чистых веществ, адаптированный для аттестации группы фталатов, основанный на методе массового баланса, на основании которого разработаны методические рекомендации, являющиеся методической базой при воспроизведении единицы массовой доли основного компонента веществ, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении, которые включены в комплект методической документации усовершенствованного ГЭТ 208 в 2023 году.

3. Разработана процедура оценки метрологических характеристик стандартного образца состава раствора шести приоритетных фталатов в метаноле, учитывающая неопределенности от инструментальных составляющих газовой хроматографии/масс-спектрометрии при исследовании однородности и стабильности, оцененная расчетным методом для каждого индивидуального фталата в материале стандартного образца, обеспечившая относительную стандартную неопределенность аттестованных характеристик стандартного образца не более 2%.

4. Разработана и валидирована референтная методика измерений массовой доли шести приоритетных фталатов в объектах на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, в диапазоне от 10 до 5000 мг/кг, с относительной расширенной неопределенностью 8%, что в 1,7...4,8 раза меньше по сравнению с рутинными методиками измерений, что обеспечивается путем:

- определения оптимальной массы навески для минимизации влияния неопределенности от интегрирования хроматографических сигналов (0,10 г);

- использования метода газовой хроматографии – масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, являющегося на данный момент наилучшим методом (с точки зрения аналитической процедуры и метрологических характеристик) измерения содержания фталатов в растворах и матрицах;

- использования разработанного в рамках данного исследования стандартного образца утверждённого типа для построения градуировочной зависимости;

- перехода от градуировки, построенной в полном диапазоне измерений, к градуировке в точке, что обеспечивает уменьшение вклада неопределенности по типу А градуировочной зависимости.

5. Разработана и обоснована технология изготовления стандартного образца состава массовой доли фталатов (ди(*n*-бутил)фталата и ди(2-этилгексил)фталата) в полимерном материале на основе поливинилхлорида, включающая многократно повторяющийся цикл охлаждения-измельчение-фракционирование, с целью получения гранул размером 0,5-1 мм и последующей гомогенизации материала. По результатам исследования метрологических характеристик стандартного образца установлено, что относительная расширенная неопределенность аттестованного значения не более 11 %, что соответствует характеристикам лучших мировых образцов и позволяет обеспечить внутри- и межлабораторный контроль результатов измерений по методикам определения содержания фталатов в полимерных материалах.

6. Разработанные и аттестованные в результате проведенных исследований первичные эталонные чистые вещества позволили принять участие в международных сличениях ССQM-K133/P170 «Аналиты с низкой полярностью в пластике «Эфиры фталевой кислоты в поливинилхлориде (ПВХ)» по результатам которых были внесены измерительные возможности РФ (ВНИИМ) в базу данных Калибровочных и Измерительных Возможностей (КИВ, Calibration and Measurement Capabilities – CMCs) Международного Бюро Мер и Весов, опубликованные в базе данных KCDB 24 июня 2021 г.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в изданиях, включенных в перечень научных журналов ВАК

1. Будко А.Г. Метрологическое обеспечение измерений содержания фталатов: стандартный образец состава раствора шести приоритетных фталатов в метаноле. / Крылов А.И., Михеева А.Ю., Ткаченко И.Ю. // Эталоны. Стандартные образцы, 2021. Т. 17. № 3. С. 5 –19.
2. Будко А. Г. Алгоритм определения чистоты органических веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки. / Михеева А. Ю., Крылов А. И. // Эталоны. Стандартные образцы, 2022. Т. 18, № 2. С. 4–18.
3. Будко А.Г. Алгоритм определения чистоты чистых органических веществ фталатов косвенным методом массового баланса. / Михеева А.Ю., Крылов А.И. // Эталоны. Стандартные образцы, 2022. – Т. 18, № 3. – С. 41 –55.

4. Будко А. Г. Референтная методика измерений содержания фталатов в полимерных матрицах: аналитические и метрологические подходы. / Крылов А. И., Михеева А. Ю., Ткаченко И. Ю., Нежиховский Г. Р. // Измерительная техника, 2022. – № 10. – С. 64–72.

5. Будко А. Г. Стандартный образец состава фталатов в полимерной матрице на основе поливинилхлорида // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 5. С. 83–94. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-5-83-94>

Статьи в прочих изданиях и материалы конференций

6. Будко А.Г. Метрологическое обеспечение измерений содержания фталатов. Стандартный образец состава раствора шести приоритетных фталатов в метаноле. / Михеева А.Ю., Ткаченко И.Ю., Крылов А.И. // Тезисы докладов IV Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», СПб, 2020. – С. 26-27.

7. Будко А.Г. Референтные методики измерений как инструмент повышения качества химического анализа / Михеева А.Ю., Ткаченко И.Ю., Беляков М.В., Смирнов В.В., Крылов А.И. // Тезисы докладов IV Съезд аналитиков России, М.: ГЕОХИ РАН, 2022. – С. 90.

Список разработанных нормативных документов

8. ФР.Р1.31.2019.00004 «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».