

УДК 543.57: 543.38: 53.089.68

Б.М. Чугунов, Т.Н. Ковальчук, В.П. Антонович, Е.К. Малиновский**ПРИМЕНЕНИЕ КРИОСКОПИИ
ДЛЯ АТТЕСТАЦИИ НОВЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПЕСТИЦИДОВ**

На материале независимых стандартных образцов состава пестицидов изучены измерительные возможности нескольких вариантов предложенной нами методики криоскопического анализа. Показаны методические преимущества определения общего содержания примесей в образце с использованием экспериментально установленных криоскопических констант. Этот способ предложен для применения в качестве одного из нескольких независимых методов анализа при реализации программы аттестации материала стандартных образцов пестицидов с массовым содержанием основного вещества более 98 %. Метрологическая оценка полученных данных свидетельствует о достоверности результатов криоскопического анализа.

ВВЕДЕНИЕ. Широкое применение пестицидов (гербицидов, инсектицидов, фунгицидов и др.) в различных сферах хозяйственной деятельности [1] вызывает необходимость высокочувствительного определения этих органических токсикантов в водах, почвах, донных отложениях, биообъектах, продуктах питания. Для решения этой актуальной задачи используют, как правило, различные инструментальные методы анализа, в которых для градуировки средств измерительной техники (преимущественно) и контроля правильности получаемых результатов (в ряде случаев) необходимы стандартные образцы состава (СО) пестицидов.

Надежное измерение содержания основного компонента с относительной погрешностью не более 2 % в препарате действующего вещества пестицида — необходимое условие изготовления соответствующего СО. В ДСТУ-Н ISO Guide 34:2006 [2] приведены четыре основных подхода для установления нормируемой характеристики стандартного образца: а) измерение одним методом анализа в одной лаборатории; б) измерение двумя и более независимыми методами в одной лаборатории; в) измерение сетью лабораторий, использующих один метод; г) измерение сетью лабораторий, использующих два и более независимых метода.

При создании СО чистых веществ вариант "в" неприемлем, а вариант "г" не имеет преимуществ перед вариантом "б", так как при достаточной квалификации исполнителей лабораторий-участников погрешность определения массовой доли основного компонента в индивидуальном веществе, обусловленная варьированием операторов и средств

измерительной техники, будет незначимой по сравнению с погрешностью, связанной с варьированием методов анализа.

В то же время использование только одного метода анализа (вариант "а") при отсутствии подробной информации о всех имеющихся в образце примесях и о возможном их влиянии на результаты анализа может привести к существенным ошибкам. Однако получение такой информации затруднительно при работе с большим набором небольших количеств веществ разной природы и поступивших из различных источников. Выходом в такой ситуации может стать использование независимых СО тех же веществ для оценки правильности аттестации. Однако такие СО не всегда доступны. Кроме того, применение независимого СО для аттестации собственного ухудшает метрологические характеристики последнего на величину погрешности аттестации независимого СО, что также нежелательно.

Таким образом, при аттестации СО состава чистых органических веществ (в том числе пестицидов) наиболее предпочтительным представляется сочетание нескольких независимых методов анализа (вариант "б"), так как этот подход позволяет избежать грубых промахов и минимизировать погрешность аттестации. При этом результаты, полученные разными методами, объединяются, а суммарная погрешность рассчитывается как корень квадратный из суммы квадратов суммарных погрешностей каждого метода и стандартного отклонения среднего значения (или разности между значениями, если метода два) результатов,

полученных каждым способом.

Для обеспечения единства измерений в количественном химическом анализе важно реализовать передачу размера единицы измерения (прослеживаемость, *traceability*) от национальных или международных эталонов, являющейся характеристикой результата измерения, благодаря которой он может быть связан с соответствующими эталонами посредством неразрывной цепи сопоставлений. Эту функцию выполняют, в основном, стандартные образцы веществ и материалов. Поэтому желательно, чтобы хотя бы один из методов аттестации самих СО обеспечивал такую прослеживаемость. Руководство ДСТУ-Н ISO Guide 35:2006 [3] для обеспечения прослеживаемости аттестованных характеристик СО к единицам СИ устанавливает несколько "первичных" методов (кулонометрия, гравиметрия, криоскопия, титриметрия, масс-спектрометрия с изотопным разбавлением). Из перечисленных методов для аттестации СО чистых органических веществ наибольший интерес представляют титриметрия и криоскопия, которая позволяет устанавливать общее содержание примесей в образце, независимо от их природы.

Ранее нами была предложена методика криоскопического анализа, пригодная для использования в технологии СО [4, 5]. Поскольку возможность применения криоскопии при аттестации стандартных образцов пестицидов практически не изучена, целью данной работы было исследование возможности использования предложенной криоскопической методики применительно к широкому кругу пестицидов и оценка её метрологических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для взвешивания образцов применяли весы Ohaus AR 2140 2-го класса точности. В качестве независимых СО использовали ГСО ВНИИ химических средств защиты растений (Российская Федерация), аналитические стандарты Riedel-de-Haën и собственные образцы (2,4-Д кислота, бентазон и дикотекс), материал которых был аттестован независимыми методами.

Дифференциальный способ регистрации температуры образца в процессе плавления обладает большей чувствительностью к тепловым эффектам по сравнению с использовавшимся ранее [4] интегральным способом. Это позволяет повысить прецизионность измерений и уменьшить навеску анализируемого образца. Поэтому в данной рабо-

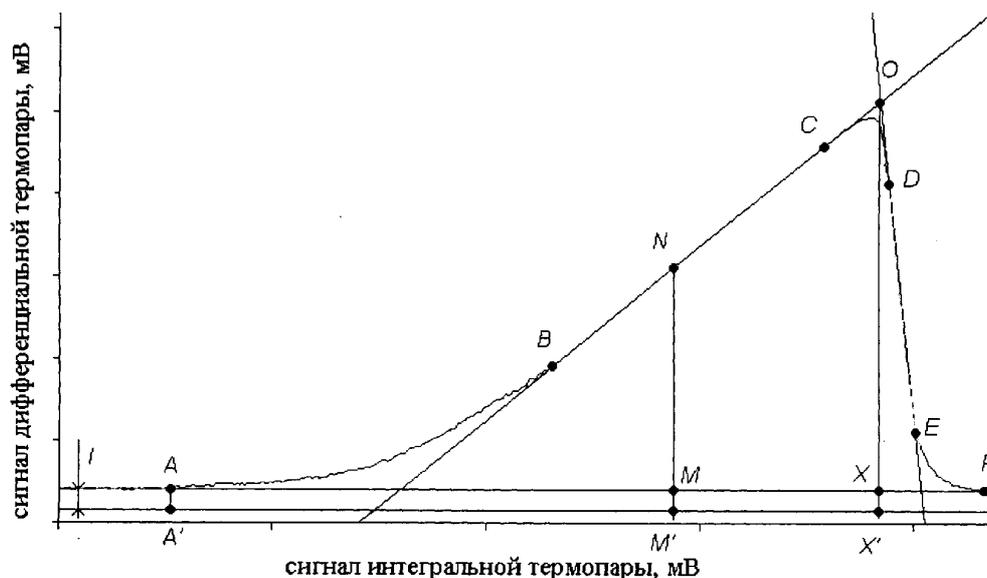
те мы использовали только дифференциальную измерительную схему.

Суть нашей методики состоит в следующем [5]. В стеклянную пробирку внешним диаметром 5 мм, содержащую анализируемый образец массой 25—30 мг, помещали один из рабочих спаев дифференциальной термопары, другой рабочий спай которой был помещен в такую же пробирку, содержащую несколько капель силиконового масла ПМС 300. Дифференциальную термопару изготавливали, спаивая одноименные концы двух термопар типа К (хромель—алюмель). В качестве нагревательного блока использовали термостат колонок газового хроматографа Кристалл-2000М (СКБ Хроматек, Россия). Температуру в термостате хроматографа измеряли аналогичной термопарой типа К, рабочий спай которой помещали в такую же пробирку, что и анализируемый образец, содержащую несколько капель силиконового масла, а холодный спай термостатировали в ледяной бане при 0 °С. Калибровали термопару по платиновому термометру сопротивления класса допуска А (по ГОСТ 6651-94). ЭДС дифференциальной и интегральной термопар в ходе анализа измеряли прецизионным мультиметром Picotest M3500A (Тайвань), укомплектованным десятиканальным устройством расширения измерительных входов.

Термограммы исследуемых образцов записывали в диапазоне 35—40 °С, начиная с температуры примерно на 20—25 °С ниже температуры плавления образца и заканчивая при температуре приблизительно на 15 °С выше температуры плавления. Скорость увеличения температуры нагревательного блока во всех случаях составляла 0.3 градуса в минуту. В данной работе криоскопическому анализу были подвергнуты вещества с температурами плавления в диапазоне от 29—30 °С (триаллат) до 245 °С (карбазол).

Затем строили зависимость сигнала дифференциальной термопары (ось ординат) от ЭДС интегральной термопары (ось абсцисс), которая вблизи температуры плавления образца имела вид, представленный на рисунке (кривая *ABNCDEF*).

Поскольку энергия, полученная образцом за единицу времени, пропорциональна разнице температур между нагревательным блоком (им в условиях эксперимента фактически является пробирка, в которой находится образец) и образцом, а сигнал интегральной термопары прямо пропорционален времени, прошедшему с начала анализа, то



Общий вид зависимости сигнала дифференциальной термопары от температуры термостата в области плавления образца.

площадь фигуры $A'ABNCOXX'M'$ пропорциональна энергии, затраченной на плавление образца. Здесь точка A соответствует началу плавления, точка O , образованная пересечением касательных BNC и DE , — окончанию процесса плавления; линия $A'M'X'$ — ходу температуры нагревательного блока, AMF — ходу температуры образца в отсутствие теплового эффекта плавления. Линии AMF и $A'M'X'$ параллельны друг другу, расстояние l между ними находили расчетным способом, исходя из равенства площадей фигур $A'ABNCOXX'M'$ и $ABNCOXX'M'$. Площадь фигуры $XODEF$, отвечающая энергии, необходимой на нагревание образца и термопары от температуры, соответствующей точке O , до температуры, соответствующей точке F , равна площади фигуры $A'AMXX'M'$, а l равно отношению площади фигуры $XODEF$ к длине отрезка AMX .

Температуру образца в отсутствие плавления принимали равной температуре, регистрируемой интегральной термопарой, так как она фактически регистрирует температуру образца силиконового масла с массой, примерно равной массе анализируемого образца и находящегося в тех же условиях. Разницей температур, обусловленной различием их масс и теплоемкостей, мы пренебрегали, полагая, что она намного меньше суммарной погрешности измерения температуры. Температуру образца в ходе плавления находили по разности между сигналами интегральной и дифферен-

циальной термопар с учетом нулевого смещения сигнала последней. Так, например, температура образца (в мВ) в произвольно взятой точке N равна разнице между значением абсциссы точки N и длиной отрезка MN (этот отрезок перпендикулярен оси абсцисс). Вблизи точки плавления (участок CD кривой $ABNCOXX'M'$) значение сигнала дифференциальной термопары находили из уравнения соответствующей касательной. Долю жидкой фазы f в произвольно взятой точке N находили из отношения площадей фигур $A'ABNMM'$ и $A'ABNCOXX'M'$, первая из которых соответствует энергии, затраченной на плавление той части образца, которая перешла в жидкую фазу при температуре, соответствующей точке N , а вторая — энергии, необходимой на плавление всего образца.

Все расчеты площадей производили в программе Microsoft Excel путем суммирования площадей простых фигур, на которые разбивали фигуру, площадь которой требовалось определить. Длины отрезков и координаты точек пересечения прямых также находили расчетным способом. Депрессию температуры плавления образца ΔT , необходимую для расчета суммарного содержания примесей, находили из соотношения:

$$\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{0.5}, \quad (1)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления образца; $T_{0.5}$ — температура, при которой расплавилась ровно половина образца. Ее значение находили из зави-

симости температуры образца от обратной величины доли жидкой фазы [5, 6]. При этом $T = T_{0.5}$ если $l/f = 2$.

Суммарное содержание примесей в образце может быть найдено методом добавок графическим способом либо по формуле:

$$W_{\text{прим}}, \% \text{ мол.} = \frac{a \cdot \Delta T}{\Delta T' - \Delta T}, \quad (2)$$

где a — концентрация искусственной добавки (в % мол.); ΔT — криоскопическое понижение температуры плавления исходного образца; $\Delta T'$ — криоскопическое понижение температуры плавления образца того же препарата в присутствии искусственной добавки [4, 7]; либо непосредственно из кривых плавления анализируемого препарата по формуле:

$$W_{\text{прим}}, \% \text{ мол.} = A \cdot \Delta T, \quad (3)$$

где $W_{\text{прим}}$ — суммарное содержание примесей в образце; ΔT — криоскопическое понижение температуры плавления (в градусах Кельвина); A — криоскопическая константа, % мол./К, которая численно равна общему содержанию примесей (% мол.), вызывающему понижение температуры плавления основного компонента на 1 К. Следует отметить, что константа A , используемая в работах по аналитическому применению криоскопии, отличается от той, которую обычно приводят в литературе по физической химии, что связано с различием способов выражения содержания примесей. Необходимые для оценки общего содержания примесей по уравнению (3) криоскопические константы (A) исследуемых веществ находили по уравнениям:

$$A = \frac{\Delta H_{\text{мольн}}}{R \cdot T_0^2}; \quad (4)$$

$$\Delta H_x = K \cdot \frac{S_x}{m_x \cdot E_x}; \quad (5)$$

$$K = \frac{\Delta H_{\text{эт}} \cdot m_{\text{эт}} \cdot E_{\text{эт}}}{S_{\text{эт}}}, \quad (6)$$

где $H_{\text{мольн}}$ — мольная энтальпия плавления основного компонента; R — универсальная газовая постоянная; T_0 — температура плавления основного компонента при отсутствии в нем примесей (в градусах Кельвина); ΔH_x и $\Delta H_{\text{эт}}$ — удельные энтальпии плавления (в Дж/г) анализируемого и эталонного веществ соответственно; m_x и $m_{\text{эм}}$ — массы (в г) подвергнутых плавлению образцов

анализируемого и эталонного веществ соответственно; S_x и $S_{\text{эт}}$ — площади (в мВ²), образованные кривыми плавления (площади соответствующих фигур *ABNCDEFXM* на рисунке) образцов анализируемого и эталонного веществ соответственно; E и $E_{\text{эт}}$ — коэффициенты чувствительности термопары (мВ/К) для областей плавления анализируемого и эталонного веществ соответственно [6].

Из уравнений (5) и (6) видно, что K (Дж/(мВ·К)) не зависит от природы вещества сравнения и определяется только чувствительностью измерительной схемы к тепловому эффекту. Поэтому для расчета K можно использовать ряд различных веществ, что позволит учесть погрешность измерения теплоемкости, обусловленную различием механических свойств разных соединений в твердом состоянии, переведа ее в разряд случайных ошибок. В табл. 1 приведены результаты определения коэффициента K для ряда веществ, которые мы использовали в дальнейшем для определения теплоемкостей плавления анализируемых препаратов пестицидов. Мольная доля основного вещества перечисленных соединений найдена по формуле (3), криоскопические константы рассчитаны по формуле (4), исходя из литературных данных.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения коэффициента K и мольной доли основного вещества $W_{\text{осн}}$ (найдена криоскопическим способом) в веществах, использованных для калибровки измерительной схемы по теплоемкости плавления

Соединение	K , Дж/(мВ·К)	$W_{\text{осн}}$, % мол.
Стеариновая кислота	52.20	98.8
Пальмитиновая кислота	66.07	99.5
Ацетанилид	46.63	99.8
Бензойная кислота	51.90	99.8
Адипиновая кислота	52.87	99.7
Салициловая кислота	41.42	99.8
Антрацен	50.47	99.6
Карбазол	50.88	99.5

Усреднив все экспериментальные (а не только средние, приведенные в табл. 1) значения коэффициента K , получили $K = 52.8 \pm 3.3$ Дж/(мВ·К) при доверительной вероятности $P = 0.95$.

Метод добавок позволяет получить более надежные результаты, так как сводит к минимуму си-

Т а б л и ц а 2

Результаты определения суммарного содержания примесей ($W_{\text{прим}}$, % мол.) в стандартных образцах бентазона, дикотекса, диниконазола, пиразона и флудиоксонила методом добавок с использованием формулы (2)

Образец	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3	Смесь 4
Бентазон (ба-загран)	0.12 ± 0.02 (4,4'-дихлорбензофенон, 0.9)*	0.12 ± 0.02 (4,4'-дихлорбензофенон, 2.0)	0.14 ± 0.03 (дикотекс, 1.4)	
Дикотекс	0.31 ± 0.05 (ацетанилид, 0.44)	0.34 ± 0.07 (ацетанилид, 0.81)	0.35 ± 0.09 (ацетанилид, 1.89)	0.41 ± 0.08 (4,4'-дихлорбензофенон, 0.99)
Диниконазол (суми-8)	0.4 ± 0.1 (диизооктилфталат, 0.74)	0.31 ± 0.08 (диизооктилфталат, 1.2)	0.33 ± 0.08 (диизооктилфталат, 1.64)	0.38 ± 0.06 (моспи-лан, 1.3)
Пиразон (феназон)	0.44 ± 0.09 (диизооктилфталат, 0.68)	0.40 ± 0.09 (диизооктилфталат, 1.23)	0.64 ± 0.15 (диизооктилфталат, 1.78)	0.62 ± 0.12 (4,4'-дихлорбензофенон, 0.55)
Флудиоксонил (максим)	0.41 ± 0.07 (диизооктилфталат, 0.95)	0.33 ± 0.11 (диизооктилфталат, 1.41)	0.34 ± 0.13 (диизооктилфталат, 1.8)	0.4 ± 0.11 (4,4'-дихлорбензофенон, 0.98)

* В скобках указана использовавшаяся искусственная добавка и ее мольная доля.

стематические погрешности анализа. Калибровка термопары в единицах температуры не требуется. В то же время при таком способе необходимо измерить депрессию температуры плавления не только анализируемого препарата, но и искусственных смесей, приготовленных на его основе. Кроме того, существенный вклад в суммарную погрешность анализа может внести и сама процедура приготовления искусственных смесей, так как состав полученной смеси может отличаться от заданного за счет остаточных количеств растворителя и потерь искусственной примеси при сушке. Использование расчета суммарного содержания примесей по уравнению (3) позволяет получить все необходимые данные из кривых плавления только исходного препарата, что значительно сокращает длительность и трудоемкость анализа, требует значительно меньшего количества вещества. Однако результаты, полученные таким образом, могут содержать значительные систематические погрешности, что требует дополнительного исследования правильности метода применительно к конкретным объектам. Кроме того, требуется калибровка термопары в единицах температуры. В рамках данной работы представляет интерес сравнительная оценка измерительных возможностей перечисленных методических модификаций криоскопии применительно к независимым СО пестицидов Искусственные смеси с концентрацией добавки в диапазоне 0.5—2 % мол. готовили, растворяя точную навеску (100 мг) анализируемого образца в определенном объеме раствора добавки с точно известной кон-

центрацией и упаривая полученный раствор при пониженном давлении на ротаторном испарителе. Остаток высушивали под вакуумом (1—2 мм.рт.ст.) без нагревания в течение 12 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В табл. 2 приведены результаты, полученные методом добавок по формуле (2). Ранее в качестве добавок мы старались использовать вещества с близкой к основному компоненту температурой плавления [4]. Однако в ходе работы было установлено, что диизооктилфталат наилучшим образом подходит в качестве искусственной добавки, так как имеет высокую температуру кипения, не возгорается в процессе сушки и имеет довольно большую молекулярную массу, что способствует повышению точности дозирования. Кроме того, это соединение имеет структуру, отличающуюся от структур исследуемых соединений, что сводит к минимуму вероятность образования твердого раствора с анализируемым образцом. Из приведенных в табл. 2 данных можно заключить, что природа использованных добавок, как и ожидалось, не влияла на результат анализа.

Суммарную погрешность определения общего содержания примесей в образце при использовании расчетного метода добавок выполняли по формуле:

$$\frac{\delta W_{\text{прим}}}{W_{\text{прим}}} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta(\Delta T_{\text{чист}})}{\Delta T_{\text{чист}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta(\Delta T_{\text{смеси}})}{\Delta T_{\text{смеси}}}\right)^2}, \quad (7)$$

где $\delta(\Delta T_{\text{чист}})/T_{\text{чист}}$ — относительная погрешность определения температурной депрессии образца без добавки, причем $\delta(\Delta T_{\text{чист}})$ равно стандартному отклонению среднего значения измеренной величины, $\Delta T_{\text{чист}}$ — среднее значение температурной депрессии образца без добавки; $\delta(\Delta T_{\text{смеси}})/T_{\text{смеси}}$ — относительная погрешность определения температурной депрессии искусственной смеси.

В случае нескольких различных добавок суммарную относительную погрешность определения общего содержания примесей в образце $dW_{\text{прим}}/W_{\text{прим}}$ рассчитывали как суперпозицию относительных погрешностей, найденных для измерений по каждой отдельной добавке:

$$\frac{\delta W_{\text{прим}}}{W_{\text{прим}}} = \sqrt{\left(\frac{\delta W_{1\text{прим}}}{W_{1\text{прим}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta W_{2\text{прим}}}{W_{2\text{прим}}}\right)^2}. \quad (8)$$

За результат определения общего содержания примесей в образце принимали среднее арифметическое значений, полученных по каждой отдельной добавке. Доверительный интервал при $P=0.95$ принимали равным удвоенной абсолютной суммарной погрешности определения мольной доли примесей.

При изготовлении искусственных смесей состав рассчитывали по процедуре приготовления, так как экспериментальные способы установления состава обладают значительной погрешностью и требуют дополнительных затрат вещества, что неприемлемо при работе с малыми количествами образца. Однако рассчитанный таким способом состав смеси в случае твердых веществ может значительно отличаться от фактического за счет присутствия остаточного содержания растворителей в смесях, потеря искусственной добавки при сушке образца, а также потерь остаточных количеств растворителей, содержащихся в исходном образце. Следует учесть, что поскольку молекулярная масса большинства органических растворителей (и воды) во много раз меньше молекулярной массы анализируемого вещества, даже следовые количества последних оказывают ощутимое влияние на депрессию температуры плавления. Указанные погрешности можно учесть, используя несколько искусственных смесей и объединяя полученные результаты. Возможное присутствие в образце значительных количеств остаточных растворителей может быть выявлено в результате повторного анализа исходного препарата после дополнительной сушки. Кроме того, на присутствие остаточных количеств растворителя в образце указывает также существенное занижение ре-

зультата криоскопического анализа по отношению к данным хроматографии. В данной работе в методе добавок общее содержание примесей $W_{\text{прим}}$ рассчитывали не только по формуле (2), но и графическим способом. В этом случае строили зависимость температурной депрессии (ΔT) от концентрации искусственной добавки (a). Суммарное содержание примесей находили по формуле:

$$W_{\text{прим}} = -\alpha/\beta, \quad (9)$$

где α и β — коэффициенты в уравнении зависимости $\Delta T = f(a)$, найденные методом наименьших квадратов. Погрешность определения суммарного содержания примесей находили по формуле:

$$\frac{\delta W_{\text{прим}}}{W_{\text{прим}}} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\delta\beta}{\beta}\right)^2}. \quad (10)$$

Абсолютные значения погрешностей $\delta\alpha$ и $\delta\beta$ расчета коэффициентов находили согласно [8] по формулам:

$$\delta\beta = \sqrt{\frac{m \cdot S_0^2}{m \cdot \sum_{i=1}^m \alpha_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m \alpha_i\right)^2}}; \quad (11)$$

$$\delta\alpha = \sqrt{\frac{\delta\beta^2}{m} \cdot \sum_{i=1}^m \alpha_i^2}; \quad (12)$$

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta T - \Delta T_{\text{расч}})^2}{n - 2}, \quad (13)$$

где m — число исследованных искусственных смесей, включая и исходный образец; n — число измеренных значений ΔT для исходного препарата и всех искусственных смесей, изготовленных на его основе; $\Delta T_{\text{расч}}$ — значение ΔT , которое рассчитывали для каждого ΔT_i по уравнению зависимости $\Delta T = f(a)$, подставляя в него соответствующие значения мольной доли искусственной примеси a . Доверительный интервал при $P=0.95$, как и в расчетном методе добавок, принимали равным удвоенной абсолютной суммарной погрешности определения мольной доли примесей.

В табл. 3 обобщены результаты определения общего содержания примесей в образце графическим и расчетным вариантами метода добавок. Из приведенных здесь данных можно заключить, что расчетный вариант метода добавок является более предпочтительным, чем графический, так как обладает лучшими метрологическими характеристиками.

Т а б л и ц а 3

Результаты определения общего содержания примесей в образцах расчетным и графическим вариантами метода добавок

Образец	W _{прим} , % мол.	
	расчетный способ	графический способ
Бентазон	0.13 ± 0.03	0.1 ± 0.4
Дикотекс	0.36 ± 0.15	0.4 ± 0.7
Диниконазол	0.35 ± 0.11	0.3 ± 0.8
Пиразон	0.52 ± 0.18	0.7 ± 0.9
Флудиоксонил	0.38 ± 0.18	0.3 ± 0.8

Суммарную относительную погрешность определения общего содержания примесей в образце $\delta W_{\text{прим}}/W_{\text{прим}}$ при использовании уравнения (3) находили по формуле:

$$\frac{\delta W_{\text{прим}}}{W_{\text{прим}}} = 100 \cdot \quad (14)$$

$$\sqrt{\left(\frac{\delta(\Delta T)}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{\delta E_x}{E_x}\right)^2 + \left(\frac{\delta(S_x \cdot m_x)}{(S_x \cdot m_x)}\right)^2 + \left(\frac{\delta K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\delta T_0}{T_0}\right)^2},$$

где $\delta(S_x/m_x)/(S_x/m_x)$, $\delta T_0/T_0$, $\delta E_x/E_x$, $\delta K/K$ — соответственно относительные погрешности определения приведенной площади, температуры плавления анализируемого соединения при отсутствии примесей, температурной чувствительности термопары в области плавления исследуемого образца, коэффициента K , характеризующего чувствительность измерительной схемы к тепловому эффекту; $\delta(\Delta T)/\Delta T$ — относительная погрешность определения температурной депрессии образца, причем $\delta(\Delta T)$ равно стандартному отклонению среднего значения измеренной величины, ΔT — среднее значение температурной депрессии образца. Погрешность измерения чувствительности термопары не учитывали, поскольку ее значение (<0.1 %) пренебрежимо мало по сравнению со значениями других составляющих уравнения (4) (например, $\delta K/K = 3.13\%$). Поскольку T_0 находим из соотношения (15), где T — температура плавления исследуемого образца в градусах Кельвина:

$$T_0 = T + \Delta T, \quad (15)$$

то погрешность δT_0 рассчитывали по формуле:

$$(\delta T_0)^2 = (\delta T)^2 + (\delta(\Delta T))^2. \quad (16)$$

Первое слагаемое уравнения (16) в свою очередь является суперпозицией погрешности калибровки $\delta T_{\text{кал}}$ которая определяется точностью термометра, по которому калибруется термопара, и случайной погрешностью измерения температуры термопарой $\delta T_{\text{сл}}$ ($\delta T_{\text{сл}}$ — стандартное отклонение среднего ряда измеренных значений температуры плавления образца). Для платинового термометра сопротивления класса допуска А с НСХ 100П максимально допустимая погрешность измерения температуры ($\delta T_{\text{кал}}$) согласно паспорту термометра:

$$\delta T_{\text{кал}} = 0.15 + 0.002 \cdot t, \quad (17)$$

где t — температура плавления в градусах Цельсия.

Таким образом, суммарную относительную погрешность $\delta T_0/T_0$ находили по формуле:

$$\frac{\delta T_0}{T_0} = \sqrt{\left(\frac{\delta(\Delta T)}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{\delta T_{\text{кал}}}{T_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta T_{\text{сл}}}{T_0}\right)^2}. \quad (18)$$

Предположив, что молярная масса каждой присутствующей в образце примеси не превышает молярную массу основного компонента более чем в 2 раза, мольную долю можно принять равной массовой доле [9]. При этом границы абсолютной погрешности рассчитывают по формуле:

$$\Delta, \% \text{ мас.} = \sqrt{(100 - W_{\text{осн}})^2 + (\Delta, \% \text{ мол.})^2}, \quad (19)$$

где $\Delta, \% \text{ мол.}$ — границы абсолютной погрешности в мольных процентах; $\Delta, \% \text{ мас.}$ — границы абсолютной погрешности в массовых процентах.

В табл. 4 сопоставлены результаты определе-

Т а б л и ц а 4

Результаты определения содержания основного компонента ($W_{\text{осн}}$) в независимых стандартных образцах криоскопическим методом добавок и расчетным способом с использованием криоскопических констант

Независимый СО	W _{осн} , % мас.		Аттестованное значение СО, % мас.
	метод добавок	расчетный метод	
Бентазон (базагран)	99.9 ± 0.2	99.7 ± 0.3	99.7 ± 0.3
Дикотекс	99.6 ± 0.4	99.6 ± 0.4	99.6 ± 0.4
Диниконазол	99.7 ± 0.4	99.7 ± 0.3	99.7 ± 0.3
Пиразон	99.5 ± 0.6	99.4 ± 0.6	99.6 ± 0.4
Флудиоксонил (максим)	99.6 ± 0.4	99.7 ± 0.3	99.8 ± 0.2

ния содержания основного вещества ($W_{\text{осн}}$, % мас.) в некоторых независимых СО пестицидов, полученные расчетным методом добавок и расчетным методом с использованием криоскопических констант, с аттестованными значениями содержания основного вещества. Метрологическая оценка приведенных в табл. 4 данных, проведенная согласно работе [10], свидетельствует о достоверности результатов криоскопического анализа. Однако метод добавок не имеет преимуществ перед расчетным методом с использованием криоскопических констант, вероятно, вследствие сложности приготовления искусственных смесей со строго заданным содержанием загрязнителей. Расчетный метод с использованием криоскопических констант обладает даже несколько лучшими метрологическими характеристиками и, кроме того, требует значительно меньших затрат времени, труда и исследуемого материала. Поэтому мы решили в дальнейшем использовать именно эту модификацию криоскопического анализа.

Результаты криоскопического анализа ряда СО пестицидов приведены в табл. 5. Полученные данные сопоставлены с аттестованными значениями. В большинстве приведенных примеров результат криоскопического определения содержания основного вещества близок к аттестованному значению. Однако в ряде случаев получены статистически значимые отклонения. Так, например, аттестованное значение содержания основного вещества в СОП флуотриафола значительно ниже найденного криоскопическим путем. Поскольку информация о методе аттестации данного СОП (как, впрочем, и других СО и СОП) отсутствует, для выяснения причин отмеченного расхождения мы выполнили дополнительное исследование материала данного СОП хроматографическими методами и получили следующие результаты: 98.6 % по данным газожидкостной хроматографии (пламенно-ионизационный детектор) и 95.8 % по данным ВЭЖХ (УФ-220 нм). Это говорит о том, что для аттестации СОП флуотриафола была использована именно ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектором, отклик которого в гораздо большей степени зависит от

Т а б л и ц а 5

Результаты определения содержания основного компонента ($W_{\text{осн}}$) в независимых стандартных образцах криоскопическим способом

Независимый СО	$W_{\text{осн}}$		Аттестованное значение СО, % мас.
	% мол.	% мас.	
Флуорогликофен-этил (сатис)	97.6 ± 0.4	97.62 ± 0.4	99.1 ± 0.9
Фуратиокарб (промет)	96.9 ± 0.6	96.9 ± 3.2	98.9 ± 1.1
Феноксикарб (инсегар)	99.1 ± 0.2	99.1 ± 0.9	99.0 ± 1.0
Иллоксан (дихлофоп-метил)	99.0 ± 0.1	99.0 ± 1.0	98.5 ± 1.5
Оксадиксил (сандофан)	99.5 ± 0.1	99.5 ± 0.4	99.3 ± 0.7
Ипродион (ровраль)	98.1 ± 0.4	98.1 ± 2.0	98.3 ± 1.0
Бромпропилат (неорон)	98.9 ± 0.3	98.9 ± 1.1	99.1 ± 0.9
Дазомет (тиазон)	99.7 ± 0.2	99.7 ± 0.4	98.9 ± 1.1
Пропахизафоп (шогун)	99.2 ± 0.2	99.2 ± 0.8	99.5 ± 0.5
Хлортолурон (дикуран)	99.8 ± 0.1	99.8 ± 0.3	99.8 ± 0.2
Фенаримол. (рубиган)	98.1 ± 0.2	98.1 ± 1.9	99.9 ± 0.1
Фастак	99.0 ± 0.1	99.0 ± 1.0	99.4 ± 0.6
Триаллат	99.3 ± 0.1	99.3 ± 0.7	99.2 ± 0.8
Линурон	99.3 ± 0.2	99.3 ± 0.7	99.6 ± 0.4
2,4-Д кислота	99.6 ± 0.1	99.6 ± 0.4	99.6 ± 0.4
Севин	99.0 ± 0.5	99.0 ± 1.1	98.9 ± 1.1
Флутриафол (импакт)	98.6 ± 0.2	98.6 ± 1.4	95.6 ± 1.4
Гексахлорбензол	99.7 ± 0.1	99.7 ± 0.3	99.6 ± 0.8
Тропотокс	97.0 ± 0.4	97.0 ± 3.0	98.0 ± 1.0

природы вещества, чем отклик ПИД.

В случае Дазомета дополнительное исследование материала СО методом газожидкостной хроматографии (ПИД) привело к значению массовой доли основного вещества 99.8 % мас., что очень близко к результату, найденному криоскопическим способом. Дополнительные исследования материала СО Фуратиокарба и Флуорогликофен-этила методом ГЖХ-ПИД привело, соответственно, к результатам 99.3 и 99.2 % мас., что ближе к аттестованному значению, чем к результатам криоскопического анализа. Возникшее расхождение можно объяснить остаточным содержанием растворителей в материале СО.

Указанные соединения имеют низкие температуры плавления (42.8 и 57.8 °С соответственно), что исключает их сушку при повышенных температурах. Обнаружение таких микроколичеств растворителей хроматографическим методом весьма затруднительно. Следует отметить, что криоскопия обладает высокой чувствительностью по отноше-

нию к остаточному содержанию растворителей, что является несомненным достоинством метода. Расхождение аттестованного значения и результата криоскопического анализа в случае СО Фенаримола, вероятно, также объясняется остаточным содержанием растворителей. Существенно, что во всех рассмотренных случаях расхождений доверительные интервалы аттестованного значения содержания основного вещества в СО и результата криоскопического анализа перекрываются. Это позволяет даже в этих случаях использовать данные криоскопии в сочетании с другими методами для аттестации материала СО.

В приведенных в табл. 5 примерах границы абсолютной погрешности определения мольной доли основного компонента колеблются в диапазоне от 0.1 до 0.6 % мол. Однако доминирующий вклад в суммарную погрешность анализа вносит погрешность, обусловленная переходом от мольной доли к массовой, а она, согласно формуле (19), мало зависит от прецизионности измерительной схемы и определяется чистотой анализируемого препарата. Численное значение границ суммарной погрешности криоскопического анализа приблизительно равно мольной (массовой) доле примесей, если результат выражен в массовых процентах. Таким образом, криоскопический анализ позволяет получить удовлетворительный результат только для образцов с чистотой более 98 %, поскольку в противном случае погрешность будет неприемлемо велика. Этот вывод согласуется с литературными данными о применимости криоскопического метода только при малом суммарном содержании примесей в образце (не более 2—3 % мол.) [7].

При криоскопическом анализе СО Линурина на термограмме, помимо пика, соответствующего тепловому эффекту плавления, был обнаружен еще один пик (соответствующий, вероятно, тепловому эффекту полиморфного превращения), предшествующий плавлению и накладывающийся на него. Так как получить интересующие нас данные о чистоте образца из такой термограммы невозможно, мы предприняли попытку избавиться от мешающего теплового эффекта. Было замечено, что при повторной плавке образца, предпринятой сразу после кристаллизации расплава, дополнительный пик на термограмме отсутствует. Однако, если повторная плавка была предпринята через сутки, дополнительный пик на термограмме снова появлялся. Нам удалось элиминировать указанный эффект без плавления образца следующим

способом: предварительно растворяли исходный образец в ацетоне, удаляли растворитель и сушили остаток при 70 °С и 1 мм рт.ст. в течение 4 ч. Приведенные в табл. 5 данные о чистоте материалов СО Линурина и 2,4-Д кислоты получены именно таким способом. Поскольку полученные криоскопическим способом значения массовой доли основного вещества в этих СО хорошо согласуются с аттестованными значениями, использованный подход может быть применен к веществам, плавлению которых предшествуют полиморфные превращения.

ВЫВОДЫ. На примере ряда СО различных пестицидов изучены измерительные возможности нескольких вариантов предложенной нами методики криоскопического анализа. На основании полученных данных обоснован способ оценки общего содержания примесей в материале СО непосредственно из кривых плавления образца с использованием экспериментально установленных криоскопических констант. Согласно разработанному методу можно получать достоверные результаты на материале СО с содержанием основного вещества более 98 %. Предложен прием, позволяющий при криоскопическом анализе органических веществ элиминировать мешающее влияние полиморфных превращений. Проведены метрологические оценки результатов аттестации стандартных образцов пестицидов криоскопическим и хроматографическими методами.

РЕЗЮМЕ. На матеріалі незалежних стандартних зразків складу пестицидів вивчено вимірювальні можливості кількох варіантів запропонованої нами методики криоскопічного визначення загального вмісту домішок у зразках з використанням експериментально встановлених криоскопічних констант. Цей спосіб запропоновано в якості одного з декількох незалежних методів аналізу при реалізації програми аттестації матеріалу стандартних зразків пестицидів з масовим вмістом основної речовини більше 98 %. Метрологічна оцінка отриманих даних свідчить про достовірність результатів криоскопічного аналізу.

SUMMARY. The measuring capabilities some of variants of cryoscopy analysis methods proposed by us have been studied on the base of independent reference materials of pesticides composition. The advantages of method for the determination of admixture total content in sample with the use of experimentally determined cryoscopy constants have been demonstrated. Given method is proposed as one of independent methods of analysis for the program of evaluation of the material of pesticide reference material

with a mass content of the basic substance of more than 98 %. Metrological evaluation of the obtained data testifies to the correctness of the results of the cryoscopy analysis.

1. *Пестициды в экосистемах. Проблемы и перспективы. Аналитический обзор.* -Новосибирск: СО РАН, 1994.
2. *ДСТУ-Н ISO Guide 34:2006.* Загальні вимоги до компетентності виробників стандартних зразків.
3. *ДСТУ-Н ISO Guide 35:2006.* Атестація стандартних зразків. Загальні та статистичні принципи.
4. *Чугунов Б.М., Ковальчук Т.Н., Антонович В.П.* // Методы и объекты химического анализа. -2009. -4, № 2. -С. 120—126.
5. *Ковальчук Т.Н., Чугунов Б.М., Антонович В.П., Малиновский Е.К.* // Вестн. КазНУ. Сер. хим. -2010.

- № 4(60). -С. 249—254.
6. *Ляшкевич Н.И.* Криоскопический метод определения степени чистоты органических соединений с использованием малых навесок. -Тр. комиссии по аналитической химии. -Т. 13 (Органический анализ). -М.: Изд-во АН СССР, 1963. -С. 36—43.
 7. *Попков В.А., Дугачева Г.М.* Криоскопический метод определения чистоты лекарственных веществ. -М.: Медицина, 1999.
 8. *Дерфель К.* Статистика в аналитической химии. - М.: Мир, 1994.
 9. *РМГ 55-2003.* Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения.
 10. *РМГ 61-2003.* Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа.

СКТБ ОП Физико-химического института
им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса
Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 11.07.2011

УДК 543.422

А.Н. Захария, Р.Н. Колпак, А.А. Полищук, А.Н.Чеботарев, Т.Н.Мозолевская, А.С. Журавлев **ГИДРИДНЫЙ И НЕПЛАМЕННЫЙ ВАРИАНТЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО** **ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

Проведено сравнение аналитических характеристик гидридного и электротермического вариантов атомно-абсорбционного определения в различных природных водах мышьяка и селена. Показано, что в отличие от электротермического правильность результатов анализа гидридного варианта метода в значительной мере зависит от степени окисления определяемых элементов, что требует их предварительного восстановления. Помехи при электротермическом определении мышьяка и селена, обусловленные присутствием сульфатов и хлоридов, устраняли, испаряя исследуемые растворы с платформы Львова в присутствии палладий-магниевого модификатора матрицы.

ВВЕДЕНИЕ. Определение мышьяка (As) и селена (Se) является важной и актуальной задачей, которая обусловлена, с одной стороны, их высокой токсичностью, а с другой, важной биогенной ролью. Оба элемента распространены в окружающей среде весьма неравномерно, формируя так называемые “геохимические провинции”, а диапазон их концентраций в природных водах составляет от 0.0001 до 10 мг·дм⁻³ [1]. Для определения As и Se в различных природных водах международные стандарты рекомендуют электротермический (ЭТ) [2, 3] и гидридный (ГВ) [4, 5] варианты атомно-абсорбционного (ААС) метода.

Характеристическая концентрация (концентрация элемента, соответствующая 1 %-му поглощению света) ГВ ААС определения As составляет 0.08, а Se — 0.33 мкг·дм⁻³ [6]. При этом, как правило, помехи, обусловленные присутствием в водах хлоридов и сульфатов, отсутствуют. Тем не менее в случае анализа вод, содержащих переходные металлы-комплексообразователи, другие гидридообразующие элементы, окислители/восстановители, а также As и Se в форме различных химических соединений, необходима предварительная подготовка проб [6].

Характеристическая концентрация ЭТ ААС оп-

© А.Н. Захария, Р.Н. Колпак, А.А. Полищук, А.Н.Чеботарев, Т.Н.Мозолевская, А.С. Журавлев, 2011