

Разработка методик измерений массовой доли основного вещества в государственных стандартных образцах состава фосфорорганических отравляющих веществ, основанных на методе газовой хроматографии

© 2015. В. Г. Мандыч¹, к.т.н., зам. начальника управления,
И. Н. Исаев¹, к.х.н., начальник отдела, К. В. Андреев², м.н.с.,

¹Федеральное управление по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,
²Филиал ФБУ «Федеральное управление по безопасному хранению
и уничтожению химического оружия при Министерстве промышленности
и торговли РФ (войсковая часть 70855)» – 1206 объекта по хранению
и уничтожению химического оружия (войсковая часть 21222),
e-mail: fubhuho@mail.ru

В работе обоснована актуальность разработки и использования газохроматографических методик измерений массовой доли основного вещества в государственных стандартных образцах состава фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) с погрешностью, соизмеримой с погрешностью титриметрического метода. Выбраны метод количественной обработки результатов измерений, внутренние стандарты для каждого из ФОВ и рассчитаны поправочные коэффициенты.

The work proves development and employment of gas chromatography procedure for measuring main substance mass fraction in organophosphorus certified reference materials, the measurement accuracy being comparable with titration method accuracy, to be of current interest. Selection of quantitative method for processing results, selection of internal standard and calculation of indexes are shown in the article.

Ключевые слова: фосфорорганические отравляющие вещества, газовая хроматография, государственные стандартные образцы.

Keywords: organophosphorus poisons, gas chromatography, state standard samples.

Определение массовой доли основного вещества в государственных стандартных образцах (ГСО) состава фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) является важной аналитической задачей, так как в дальнейшем они используются при приготовлении аттестованных смесей и выполнении измерений содержания ФОВ в различных объектах окружающей и техногенной сред [1].

Классическим методом определения массовой доли основного вещества в ГСО состава ФОВ является титриметрический метод. К достоинству титриметрии следует отнести экспрессность, простоту в исполнении. Кроме того, метод не требует проведения предварительной градуировки. Границы относительной погрешности результатов измерений массовой доли основного вещества титриметрическим методом во всём диапазоне измеряемых концентраций с доверительной вероятностью $P=0,95$ не превышают $\delta=\pm 4\%$.

Однако при определении массовой доли основного вещества титриметрическим мето-

дом есть вероятность получения недостоверного результата. Это связано с тем, что одна или несколько основных технологических примесей либо определяются совместно с основным веществом, либо не определяются вообще. В обоих случаях для определения примесей необходимо применять дополнительные методы анализа: или титриметрию (другой титрант), или другие физико-химические методы. При этом приходится анализировать большие навески вещества, что в случае определения массовой доли основного вещества в ГСО состава ФОВ крайне нежелательно. Кроме того, существенно увеличиваются время, трудоёмкость и погрешность анализа.

В связи с вышеизложенным разработка методик измерений массовой доли основного вещества в ГСО состава ФОВ газохроматографическим методом с погрешностью, соизмеримой с погрешностью титриметрического метода, является актуальной задачей.

В настоящее время разработаны методики измерений, определение массовой доли в

которых осуществляется методом газовой хроматографии. По совокупности литературных данных и экспериментальных исследований выявлено, что наиболее приемлемым детектором для этих методик является детектор по теплопроводности.

Количественная обработка результатов производится по методу внутреннего стандарта. Достоинства данного метода заключаются в том, что он не требует воспроизводимого ввода пробы по величине, имеет малую зависимость результатов измерений от нестабильности работы хроматографа и детектора, так как эти факторы в равной степени влияют на определяемое и стандартное соединение. Метод внутреннего стандарта является экономичным, позволяет проводить экспресс-анализ, не требует проведения предварительной градуировки аналитического оборудования. Кроме того, использование данного метода позволяет уменьшить погрешность анализа и, соответственно, её вклад в общую погрешность методики.

Внутренний стандарт, используемый для проведения количественного анализа газохроматографическим методом, должен отвечать следующим требованиям [2]:

1. Внутренний стандарт должен полностью смешиваться с компонентами анализируемой смеси и в химическом отношении быть абсолютно инертным и к компонентам смеси, и к используемым неподвижной и подвижной фазам. Желательно выбирать стандартное вещество из числа соединений, близких к объектам анализа по структуре и молекулярной массе, что исключает возможное неодинаковое влияние условий опыта на параметры пиков стандарта и определяемых соединений.

2. Концентрацию внутреннего стандарта в анализируемой пробе следует подбирать таким образом, чтобы отношение площадей (или других количественных параметров) пиков стандарта и интересующего компонента было близким к единице.

3. В принятых условиях анализа пик внутреннего стандарта должен располагаться на хроматограмме в непосредственной близости от пика объекта анализа, не накладываясь ни на него, ни на пики других веществ.

Важно, чтобы стандарт не содержал примесей, пики которых накладываются на пики определяемых соединений. Поэтому предварительно в тех же условиях контролируют содержание в стандарте нежелательных примесей.

Экспериментально было установлено, что наиболее подходящими внутренними

стандартами являются: для зарина – О,О'-диметилметилфосфонат, для зомана – триэтилфосфат, для вещества типа ви-икс – гексахлорбензол.

В ходе проведения экспериментальных исследований при разработке методик измерений было установлено, что оптимальным является использование кварцевой капиллярной колонки HP-5MS с нанесённой жидкой 95%-ной метил- и 5%-ной фенилсиликоновой неподвижной фазой с параметрами: длина – 30 м, диаметр – 0,32 мм, толщина неподвижной фазы – 0,25 мкм. Кроме того, для предотвращения перегрузки колонки ввод пробы осуществляется в режиме с делением потока 20:1.

Согласно теории метода внутреннего стандарта для каждого вещества при разработке методик был определён поправочный (нормировочный) коэффициент. Для этого готовились смеси внутренних стандартов и ГСО состава определяемых веществ, проводился их анализ на газовом хроматографе, оснащённом детектором по теплопроводности, и на основе полученных площадей пиков были рассчитаны поправочные коэффициенты по формуле:

$$k = \frac{S_{СТ} \cdot m_x \cdot \omega_x}{S_x \cdot m_{СТ} \cdot \omega_{СТ}}$$

где $S_{СТ}$ – площадь пика внутреннего стандарта, усл. ед.,

S_x – площадь пика анализируемого вещества, усл. ед.,

m_x – масса навески анализируемого вещества, мг,

$m_{СТ}$ – масса навески внутреннего стандарта, мг,

ω_x – массовая доля основного вещества в ГСО состава анализируемого вещества, %,

$\omega_{СТ}$ – массовая доля основного вещества в ГСО состава внутреннего стандарта, %.

Результаты расчёта поправочных коэффициентов представлены в таблицах 1-3.

Для каждого вещества был рассчитан коэффициент k , который составил: для зарина – 1,08, для зомана – 1,06, для вещества типа Ви-икс – 0,89.

Для определения массовой доли основного вещества в ГСО состава ФОВ к навеске анализируемого вещества добавляется определённое количество внутреннего стандарта, смесь растворяется в гексане и проводится дальнейший анализ приготовленной пробы на газовом хроматографе, оснащённом детектором по теплопроводности.

С целью уменьшения погрешности, вносимой при взвешивании, масса каждой навески

Таблица 1

Результаты анализа растворов зарина с добавлением внутреннего стандарта

Номер пробы	Площадь пика зарина, S_{GB} , усл. ед.	Площадь пика O,O'-диметилметилфосфоната, S_{DMMP} , усл. ед.	S_{DMMP}/S_{GB} , усл. ед.	Коэффициент k
1	149,80	186,70	1,25	1,13
2	132,60	163,70	1,24	1,12
3	146,50	177,90	1,21	1,10
4	152,30	173,70	1,14	1,03
5	147,80	177,30	1,20	1,08
6	153,70	178,00	1,16	1,05
7	153,30	174,90	1,14	1,03
8	152,80	171,30	1,12	0,01
9	149,40	185,10	1,24	1,12
10	148,70	182,50	1,23	1,11
Среднее значение	148,69	177,11	1,19	1,08

Таблица 2

Результаты анализа растворов зомана с добавлением внутреннего стандарта

Номер пробы	Площадь пика зомана, S_{GD} , усл. ед.	Площадь пика триэтилфосфата, S_{TEP} , усл. ед.	S_{TEP}/S_{GD} , усл. ед.	Коэффициент k
1	209,40	273,70	1,31	1,05
2	211,60	279,20	1,32	1,06
3	199,30	262,70	1,32	1,06
4	203,50	270,70	1,33	1,07
5	201,20	270,20	1,34	1,08
6	203,90	270,30	1,33	1,07
7	202,80	271,30	1,34	1,07
8	203,20	263,60	1,30	1,04
9	202,70	267,80	1,32	1,06
10	201,50	267,30	1,33	1,07
Среднее значение	203,91	269,68	1,32	1,06

Таблица 3

Результаты анализа растворов вещества типа Ви-икс с добавлением внутреннего стандарта

Номер пробы	Площадь пика вещества типа Ви-икс, S_{VX} , усл. ед.	Площадь пика гексахлорбензола, $S_{ГХБ}$, усл. ед.	$S_{ГХБ}/S_{VX}$, усл. ед.	Коэффициент k
1	156,90	149,40	0,95	0,88
2	153,20	146,90	0,96	0,88
3	156,90	152,80	0,97	0,90
4	156,30	151,90	0,97	0,90
5	156,90	149,70	0,95	0,88
6	155,80	153,20	0,98	0,91
7	179,00	176,00	0,98	0,91
8	175,70	170,20	0,97	0,89
9	180,60	174,40	0,97	0,89
10	183,80	171,90	0,94	0,86
Среднее значение	165,51	159,64	0,96	0,89

должна быть не менее 30 мг. Объем растворителя (гексана), добавляемого к навескам, – не менее 30 см³.

Используя полученные значения площадей пиков, массы навесок, а также массовой доли основного вещества во внутреннем стандарте, рассчитывается массовая доля основного вещества в ГСО состава соответствующего

соединения по формуле:

$$\omega = \frac{k \cdot S_{в-ва} \cdot m_{вн.с} \cdot \omega_{вн.с}}{S_{вн.с} \cdot m_{в-ва}}$$

где $S_{в-ва}$ – площадь пика определяемого соединения, усл. ед.,

$m_{вн.с}$ – масса навески внутреннего стандарта, мг,

$\omega_{\text{вн.с}}$ – массовая доля основного вещества во внутреннем стандарте, % масс,

$m_{\text{в-ва}}$ – масса навески определяемого соединения, мг,

$S_{\text{вн.с}}$ – площадь пика внутреннего стандарта, усл.ед.,

k – нормировочный множитель для определяемого соединения.

Разработанные методики измерений проходят процедуру установления метрологических характеристик, аттестации и внесения в Федеральный реестр.

Литература

1. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Загребин Е.М., Памфилов С.О. Разработка и использование в системах химико-аналитического контроля объектов по уничтожению химического оружия государственных стандартных образцов токсичных химикатов и продуктов их деструкции // Рос. хим. ж. 2007. Т. 51. № 2. С. 118–121.
2. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. / Под ред. Ю. А. Золотова. – 2-е изд. М.: Высш. шк., 1999. 351 с.