Методи та об'єкти хімічного аналізу, 2009, т. 4, № 2, С. 120–126.

Криоскопический метод определения содержания основного вещества как способ аттестации стандартных образцов пестицидов

Б. М. Чугунов[1], Т. Н. Ковальчук[1], В. П. Антонович[2]

[1]СКТБ с ОП Физико-химического института им. А.В. Богатского НАН Украины
ул. Пушкинская 37, 65125, Одесса, Украина; e-mail: sctb@rambler.ru
[2]Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
ул. Люстдорфская дорога 86, 65080, Одесса, Украина; e-mail: antonovich@te.net.ua

Поступила: 21 июля 2009 / Принята к опубликованию: 03 сентября 2009

Для аттестации стандартных образцов пестицидов предложено определять содержание основного вещества криоскопическим методом с использованием стандартных добавок – искусственных примесей. На примере 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты показано, что такая методика позволяет достичь высокой точности результатов (отн. погрешность порядка 0,1–0,2%), которые хорошо согласуются с данными титриметрического и хроматографического анализа. Преимуществами предложенной методики являются простота и доступность оборудования, возможность работы с малыми навесками веществ, прецизионность, сопоставимая с точностью титриметрии.

Chugunov B.M., Kovalchuk T.N., Antonovich V.P. Cryoscopy method for the determining the content of the major substance as a means of certification of reference materials of pesticides *– For the certification of reference materials of pesticides it has been proposed to determine the content of the major substance through the cryoscopy method using standard additives – the artificial impurities. On the example of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid it was shown that this technique allows to reach high precision results (relative error is 0,1–0,2%), which are in good agreement with data of titrimetric and chromatographic analysis. The advantages of the proposed method are simplicity and availability of equipment, the opportunity to work with small quantities of substances, precision, comparable to accuracy of titrimetry.*

Ключевые слова: *стандартные образцы, криоскопия, депрессия температуры плавления, мольная доля примесей*
Keywords: *reference materials, cryoscopy, melting point depression, molar fraction of impurities*

Согласно ДСТУ ISO/IEC 17025-2006 [1], одним из основных требований подтверждения компетентности калибровочных и испытательных лабораторий является обеспечение ими прослеживаемости результатов выполняемых измерений к эталонам единиц СИ. В количественном химическом анализе такую прослеживаемость обеспечивают, в основном, стандартные образцы состава (СО) веществ и материалов. Следовательно, результаты метрологической аттестации самих СО должны прослеживаться к единицам СИ. Руководство ДСТУ-Н ISO Guide 35:2006 [2] для обеспечения прослеживаемости аттестованных характеристик СО к единицам СИ устанавливает несколько "первичных" методов (кулонометрия, гравиметрия, криоскопия, масс-спектрометрия с изотопным разбавлением). Все остальные методы химического анализа являются "вторичными" или "методами сравнения". Прослеживаемость характеристик СО, аттестованных "вторичными" методами, может быть достигнута только посредством СО, аттестованных одним из "первичных" методов. В количественном химическом анализе широко применяются СО первого разряда веществ титрантов, аттестованные кулонометрическим методом. Использование небольшого и исчерпывающего круга таких СО позволяет обеспечить прослеживаемость аттестованных характеристик к единицам СИ для широкого круга СО неорганических веществ. В случае СО органических веществ такая схема обеспечения прослеживаемости применима лишь изредка (например, в случае органических кислот или оснований). В остальных случаях для обеспечения прослеживаемости аттестованных характеристик СО органических веществ к единицам СИ необходимо либо аттестовать их одним из "первичных" методов, либо использовать при их

© Б.М. Чугунов, Т.Н. Ковальчук, В.П. Антонович

аттестации независимые "первичные" СО тех же веществ, что и аттестуемые образцы. Хотя и существуют СО, аттестованные одним из "первичных" методов, для очень ограниченного круга простых органических веществ (их, например, выпускает ООО "Центр стандартных образцов и высокочистых веществ", г. Санкт-Петербург, Россия), соответствующие СО пестицидов на сегодняшний день не выпускаются. В настоящее время для большинства выпускаемых СО пестицидов прослеживаемость их аттестованных характеристик к единицам СИ не установлена. Поэтому внедрение в программу аттестации таких СО одного из "первичных" методов анализа является актуальной задачей, решение которой позволит приблизить качество отечественных СО пестицидов к уровню международных требований.

Программа аттестации СО состава веществ и материалов согласно ГОСТ 8.315 [3] должна опираться либо на межлабораторный эксперимент, либо на метрологически аттестованную методику выполнения измерений (МВИ). Межлабораторный эксперимент проводится с привлечением не менее 10 лабораторий-участниц и максимально возможного числа независимых методов анализа [4]. При таком подходе нет необходимости в независимых СО для проверки правильности аттестации. При использовании аттестованной МВИ [5], в основе которой лежит только один метод анализа, эксперимент может быть проведен в одной лаборатории, однако в этом случае требуется два независимых СО: один для калибровки средств измерительной техники (СИТ), другой – для проверки правильности методики. При этом СО, использующийся для калибровки СИТ, должен иметь более высокий ранг, чем аттестуемый, так как погрешность аттестации такого СО должна быть минимум в 2–3 раза меньше погрешности МВИ. Использование при аттестации СО нескольких аттестованных МВИ, основанных на различных методах анализа, позволяет оценить правильность аттестации без привлечения независимых СО.

Таким образом, при создании СО предпочтительнее использовать аттестованные МВИ, поскольку такой подход, по сравнению с межлабораторным экспериментом, позволяет получить достоверный результат с меньшими затратами. При разработке таких МВИ необходимо опираться на один из "первичных" методов анализа, что позволяет обеспечить прослеживаемость аттестованных характеристик СО к единицам СИ.

В настоящее время при аттестации СО органических веществ и, в частности, СО пестицидов, чаще всего используются МВИ, в основе которых лежат "вторичные" методы (например, хроматографические), которые не позволяют обеспечить прослеживаемость аттестованных характеристик СО к единицам СИ без использования независимого СО, для которого такая прослеживаемость установлена. При разработке хроматографической МВИ требуется либо независимый СО анализируемого соединения (для проверки правильности) и образцы хотя бы основных примесей, либо два независимых СО, один из которых (предназначенный для градуировки СИТ) должен иметь более высокий ранг, чем аттестуемый. А эти условия не всегда выполнимы. Использование же одной только хроматографической МВИ при отсутствии независимого СО может привести к грубому промаху и не позволяет установить прослеживаемость аттестуемых характеристик СО к единицам СИ.

Согласно [1], к "первичным" методам анализа относятся гравиметрия, кулонометрия, масспектрометрия с изотопным разбавлением и криоскопия. Областью использования гравиметрии является анализ исключительно неорганических веществ. Кулонометрия в случае органических веществ хотя и применима, однако используются лишь изредка (например, для ацидиметрического титрования, йодометрии, броматометрии). Масспектрометрия с изотопным разбавлением – метод универсальный, однако чрезвычайно дорогостоящий и трудоемкий, поскольку требует наличия (синтеза) радиоактивно меченого препарата того же соединения, что и аттестуемый образец. Более доступным и универсальным методом анализа органических веществ является криоскопия, которая позволяет устанавливать суммарное содержание примесей в образце независимо от их природы [6, 7]. Хотя криоскопия, наряду с хроматографией, рекомендована в качестве одного из методов аттестации СО чистых органических веществ [8] и одного из методов установления подлинности и чистоты лекарственных препаратов [9], этот метод до настоящего времени при аттестации СО пестицидов не применяли.

Внедрение криоскопии в практику аттестации СО пестицидов позволит обеспечить прослеживаемость аттестованных характеристик последних к единицам СИ, избежать грубых промахов в тех случаях, когда недоступны независимые СО для проверки правильности аттестации, обойтись без использования последних.

Криоскопия, как и любой другой метод анализа, имеет свои границы применения. Так, криоскопический метод применим только при малом суммарном содержании примесей в образце (не более 2–3 мольн.%) [7]. Это условие делает невозможным использование криоскопии для аттестации

многокомпонентных СО пестицидов. Однако, поскольку в процессе изготовления СО пестицидов первичной задачей является аттестация его исходного препарата, который представляет собой, как правило, индивидуальное чистое соединение, указанное ограничение не препятствует использованию криоскопии при аттестации СО пестицидов.

Кроме того, применимость криоскопического метода ограничена веществами, имеющими чёткий фазовый переход и не разлагающимися при плавлении [6], хотя и в этих случаях применение криоскопии принципиально возможно [10]. Трудности возникают и в случае образования примесью растворов в твердой фазе основного компонента [6]. Понижение температуры плавления основного компонента не зависит от природы примесей только в условиях действия законов идеальных растворов и только в этом случае оно определяется исключительно суммарной мольной долей примесей и свойствами основного вещества. Поэтому применимость криоскопии к каждому конкретному объекту необходимо устанавливать экспериментально, сравнивая полученные данные с результатами других методов анализа.

Несмотря на кажущуюся простоту криоскопического анализа, существующие методики требуют весьма сложного и дорогого оборудования и использования, в большинстве случаев, значительных навесок (более 1–2 г на одно измерение) исследуемого образца [6, 7, 11–14]. Поэтому разработка доступной методики криоскопического анализа, использующей небольшие количества анализируемого препарата, является актуальной проблемой технологии СО.

Цель нашего исследования состояла в разработке и апробации методики криоскопического определения содержания основного вещества в препаратах широко используемых пестицидов. В данной работе в качестве модельного соединения использовали 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту (2,4-Д кислоту). Такой выбор обусловлен тем, что для определения чистоты препарата 2,4-Д кислоты доступен широкий круг аналитических методик (высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ детектором, кислотно-основное титрование, газо-жидкостная хроматография метилового эфира с пламенно-ионизационным и электронозахватным детекторами). Следует добавить, что определение остаточных количеств этого соединения в объектах окружающей среды является актуальной проблемой [15] и для её решения необходимы доступные стандартные образцы 2,4-Д кислоты, удовлетворяющие требованиям современных методов анализа.

Криоскопические методы оценки чистоты органических соединений основаны на термодинамическом анализе зависимости равновесной температуры процесса плавления (или кристаллизации) от доли расплавленного (или закристаллизованного) вещества. В тех случаях, когда имеют дело с малыми количествами исследуемого образца, используют кривые плавления, получаемые либо при линейном повышении температуры нагревательного блока [12], либо при постоянном тепловом потоке [6, 13, 14]. Последний вариант считается более предпочтительным [7], однако мы использовали первый из названных вариантов из-за простоты и доступности аппаратного оформления.

Материалы и методика исследований

В работе использовали следующие вещества:

- 2,4-Д кислота с массовой долей 99,8%, установленной титриметрически;
- 4,4'-дихлорбензофенон с массовой долей 99,2% (газожидкостная хроматография с пламенно-ионизационным детектором, внутренняя нормализация площадей);
- 5-метил-3-(2-хлортиазол-5-ил-метил)-1,3,5-оксадиазин-4-илиден-N-нитроамин (тиометоксам) с массовой долей 99,8% (высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ детектированием, внутренняя нормализация площадей);

Для взвешивания образцов применяли весы Ohaus AR 2140 2-го класса точности. В качестве нагревательного блока использовали термостат колонок газового хроматографа Кристалл-2000М (СКБ Хроматек, Россия). Температуру всех образцов в процессе нагревания измеряли термопарой К-типа (хромель/алюмель) с диаметром проволочек 0,5 мм. Кривые плавления записывали с помощью прецизионного мультиметра Picotest M3500A (Тайвань), используя следующую методику. Испытуемый образец массой около 30–50 мг помещали в стеклянную пробирку с внутренним диаметром 3 мм и внешним 5 мм. В образовавшийся слой вещества погружали рабочий спай термопары таким образом, чтобы он касался дна пробирки. Подобное расположение обеспечивает лучший контакт между термопарой и веществом. Пробирку с образцом и термопарой помещали в термостат колонок хроматографа и нагревали с постоянной скоростью, составлявшей 0,2 градуса в минуту. В ходе эксперимента "холодный" спай термопары термостатировали в ледяной бане при 0°С; ЭДС термопары регистрировали один раз в секунду. Чувствительность использованной схемы составляла 0,1 мкВ по ЭДС. Во всех случаях образец плавили в среде воздуха при атмосферном давлении. В результате получали зависимость

термо-ЭДС термопары от времени, которая вблизи температуры плавления образца имела вид, представленный на рисунке 1 (кривая ***ABCDEFGH***). Прямая ***ABB'F'GH*** соответствует ходу температуры образца при отсутствии теплового эффекта плавления. Отсутствие разложения образцов в результате плавления проверяли хроматографически (ВЭЖХ с УФ детектором). Время, необходимое для записи одной термограммы, составляло приблизительно один час. Таким образом, на анализ одного

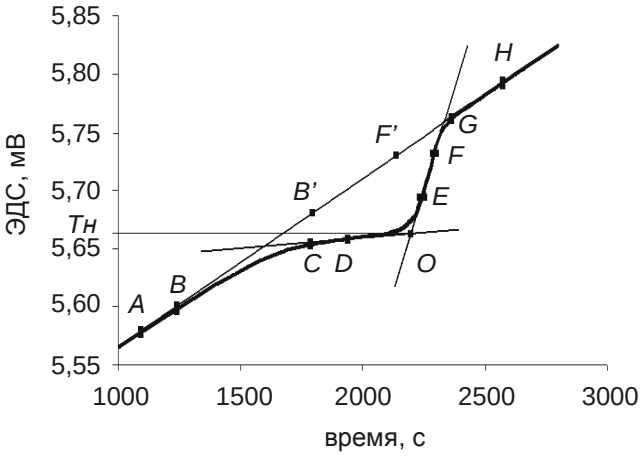

Рис. 1. Зависимость ЭДС термопары от времени вблизи температуры плавления образца при постоянной скорости нагревания.

образца, для которого оптимальные условия записи термограмм и вещество-примесь уже подобраны, требуется около 14 часов при числе измерений n=5. Сюда входит и время, необходимое для приготовления искусственной смеси. Однако для тщательной сушки искусственной смеси ее необходимо оставить на ночь под вакуумом в эксикаторе, и это время в указанной длительности анализа не учтено.

Для расчета суммарного содержания примесей в анализируемом образце необходимо найти его депрессию температуры плавления ΔT, которая по определению равна:

$$\Delta T = T_0 - T_H \qquad (1)$$

где T_H – наблюдаемая температура плавления образца, T_0 – гипотетическая температура плавления образца того же вещества при отсутствии примесей. На практике ΔT можно определить из соотношения:

$$\Delta T = T_H - T_{0,5} \qquad (2)$$

где $T_{0,5}$ – температура, при которой расплавилась ровно половина исходного образца. Такой расчёт возможен на основании того, что при $T_{0,5}$ в жидкой фазе суммарная мольная доля примесей в два раза выше, чем в исходном образце, или, другими словами, суммарная концентрация примесей в гипотетическом образце, который расплавился при $T_{0,5}$, была ровно в два раза больше, чем в исходном [6, 12]. Следовательно:

$$T_H - T_{0,5} = T_0 - T_H = \Delta T \qquad (3)$$

T_H (в милливольтах) соответствует ординате точки пересечения (точка ***O***) касательных ***EF*** и ***CD*** (см. рис. 1), а $T_{0,5}$ соответствует температуре, при которой доля жидкой фазы (расплава) *F* равна 0,5.

Для нахождения доли жидкой фазы *F* при любой произвольно взятой температуре *T* использовали способ, описанный в работе [12]. В этом способе параллельно прямой, соответствующей изменению температуры образца при отсутствии теплового эффекта плавления, (прямая ***ABC'E*** на рис. 2), проводили прямую ***A'B'X'DE'*** таким образом, чтобы расстояние ***l*** между указанными линиями было равно отношению площади фигуры ***CC'EN*** к длине отрезка ***BC'***. При этом линия ***A'B'X'DE'*** соответствует ходу температуры нагревательного блока в отсутствии теплопотерь, обусловленных передачей тепла по проводам термопары. Такой способ построения вытекает из равенства площадей параллелограмма ***BB'X'DE'EC'*** и фигуры ***CC'DE'EN***, первая из которых соответствует энергии, необходимой для нагревания образца, термопары и пробирки от температуры T_H, соответствующей точке ***B***, до температуры, соответствующей точке ***E*** в отсутствие плавления, а вторая – той же энергии, но уже в присутствии

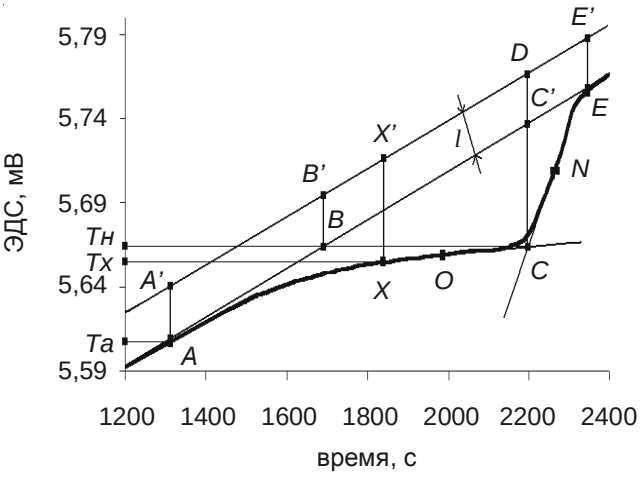

Рис. 2. Иллюстрация расчета зависимости доли жидкой фазы от температуры (выражена в единицах ЭДС термопары) образца.

теплового эффекта плавления. При таком способе ограничения сверху площади теплового эффекта доля расплавленного вещества *F* при любой произвольно выбранной температуре T_X будет равна отношению площади фигуры ***AA'B'X'X*** к площади фигуры ***AA'B'X'DC'COX***, первая из которых соответствует энергии, необходимой для плавления той части образца, которая переходит в жидкую фазу при достижении T_X; а вторая – энергии, необходимой на плавление всего образца. Точка ***A*** (и отвечающая ей температура *Ta*) соответствуют началу плавления образца.

Все расчёты площадей производили в программе Microsoft Excel путём суммирования площадей простых фигур, на которые разбивали фигуру, площадь которой требовалось определить. Длины отрезков и координаты точек пересечения прямых также находили расчетным способом.

Для нахождения суммарной мольной доли примесей в препарате 2,4-Д кислоты использовали метод добавок, который позволяет свести к минимуму систематические погрешности анализа. Расчет мольной доли основного компонента (в %) в методе добавок выполняется по формуле:

$$W\,(\text{мольн.}\%) = 100 - \frac{a \cdot \Delta T}{(\Delta T' - \Delta T)} \qquad (4)$$

где *a* – концентрация искусственной добавки (в мольн. %), ΔT – криоскопическое понижение температуры плавления исходного образца, $\Delta T'$ – криоскопическое понижение температуры плавления образца того же препарата в присутствии искусственной добавки [12]. Из формулы (4) видно, что ΔT и $\Delta T'$ могут быть выражены не только в единицах температуры, но и в единицах ЭДС, если датчиком служит термопара. Отсюда следует, что при использовании метода добавок нет необходимости в калибровке термопары. Необходимо, однако, учитывать, что формула (4) применима лишь в случае аддитивности влияния разных по природе примесей на депрессию температуры плавления и ее одинаковой чувствительности к ним [6, 7, 13]. Это можно сделать, сопоставляя между собой данные криоскопического анализа, полученные с использованием разных добавок, между собой и с данными других методов.

Искусственные смеси с концентрацией добавки 0,75 и 0,87 мольн. % готовили, растворяя точную навеску (250 мг) анализируемого образца 2,4-Д кислоты в определённом объёме (5 мл) раствора добавки (тиометаксама или 4,4'-дихлорбензофенона) с точно известной концентрацией (0,5 мг/мл) и упаривая полученный раствор при пониженном давлении на роторном испарителе. Остаток высушивали под вакуумом без нагревания до постоянной массы. Искусственные добавки выбирали в ряду веществ с температурой плавления, близкой к температуре плавления анализируемого образца и сходной растворимостью. Это делалось для того, чтобы получить по возможности гомогенную смесь после отгонки растворителя и избежать образования эвтектической смеси основного компонента с добавкой при малом содержании последней, что возможно при большом различии их температур плавления [13]. Кроме того, добавка не должна разлагаться при плавлении или химически взаимодействовать с основным компонентом. Растворитель для приготовления раствора добавки выбирали такой, чтобы в нём хорошо растворялись и анализируемое вещество, и добавка; в тоже время он должен иметь по возможности низкую температуру кипения.

В данной работе в качестве искусственной примеси использовали 4,4'-дихлорбензофенон ($T_{пл}$=144–147°C, М.м.=251,1 г/моль) и пестицид тиометоксам ($T_{пл}$=139,1°C, М.м.=291,7 г/моль). В качестве растворителя использовали ацетон.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 представлены результаты определения мольной доли основного вещества в препарате 2,4-Д кислоты методом добавок с использованием в качестве искусственной примеси 0,75 мольн. % пестицида тиометоксама (результат W_2) или 0,87 мольн. % 4,4'-дихлорбензофенона (результат W_1). Во всех случаях доверительный интервал рассчитан для доверительной вероятности P=0,95 при числе измерений n=5. Обозначения $\delta W_{прим}$ и $\delta W_{осн}$ относятся к суммарным относительным погрешностям определения общего содержания примесей и основного компонента соответственно.

Характеристику суммарной погрешности анализа при использовании метода добавок можно представить как суперпозицию погрешности операций приготовления искусственной смеси (включающих процедуры взятия навесок образца и добавки, приготов-

Таблица 1. Результаты определения мольной доли основного вещества W (в %) в исходном препарате 2,4-Д кислоты методом добавок

	W_1	W_2
W, мольн.%	99,64±0,21	99,62±0,20
$\delta W_{прим}$, %	28,70	26,86
$\delta W_{осн}$, %	0,10	0,10

ления раствора добавки и его дозирования) и случайной погрешности определения температурной депрессии. Считая в первом приближении, что погрешностью приготовления искусственной смеси можно пренебречь, относительную суммарную погрешность определения суммарной концентрации примесей в препарате 2,4-Д кислоты можно представить следующим образом [16]:

$$\frac{\delta W_{прим}}{W_{прим}} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta(\Delta T_{чист})}{\Delta T_{чист}}\right)^2 + \left(\frac{\delta(\Delta T_{смеси})}{\Delta T_{смеси}}\right)^2} \qquad (5)$$

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

Например, для определения суммарной мольной доли примесей в исходном образце по искусственной смеси с 4,4'-дихлорбензофеноном относительная погрешность, рассчитанная по формуле (5), составляет 28,7%. Поскольку суммарное содержание примесей в анализируемом образце мало (0,36 мольн. %), то такая большая погрешность при определении примесей приводит лишь к незначительной относительной погрешности определения мольной доли основного вещества, равной 0,1%.

Относительную погрешность операций приготовления искусственной смеси $\delta a/a$ можно оценить следующим образом:

$$\frac{\delta a}{a} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta m}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta m}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_2}{V_2}\right)^2} \qquad (6)$$

где a – концентрация искусственной примеси в мольн. %. Для навески анализируемого образца m_1 массой 250 мг, навески добавки m_2 массой 50 мг (δm=0,1 мг), мерной колбы 2-го класса объёмом V_1 100 мл (δV_1=0,2 мл) и пипетки 2-го класса объёмом V_2 5 мл (δV_2=0,03 мл), относительная погрешность процедуры приготовления искусственной смеси составила 0,67%. Это значение пренебрежимо мало по сравнению с погрешностью определения примеси, обусловленной разбросом температурной депрессии (28,7%). Поэтому в дальнейшем погрешность операций приготовления искусственных смесей не учитывали.

Согласно [16], доверительный интервал Δ при P=0,95 принимали равным удвоенной абсолютной суммарной погрешности определения мольной доли основного вещества. Для данного примера получим следующий результат: (99,64±0,21) мольн.%.

Из представленных в таблице 1 данных можно заключить, что обе искусственные примеси пригодны для криоскопического анализа 2,4-Д кислоты методом добавок и их природа не влияет на результат. Поэтому оба полученные значения мольной доли основного вещества в исследуемом препарате 2,4-Д кислоты, найденные с использованием разных добавок объединили и получили следующий результат: (99,63±0,29) мольн. % при P=0,95. Относительную суммарную погрешность определения общего содержания примесей в этом случае рассчитывали по формуле:

$$\frac{\delta W_{прим}}{W_{прим}} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta W_{1прим}}{W_{1прим}}\right)^2 + \left(\frac{\delta W_{2прим}}{W_{2прим}}\right)^2} \qquad (7)$$

Поскольку чувствительность измерительной схемы в рабочей области температур составляла 0,1 мкВ по ЭДС, то минимально обнаруживаемая суммарная мольная доля примесей в 2,4-Д кислоте составила менее 0,1%. Это следует из формулы (4), если принять ΔT, стоящее в числителе, равным 0,1 мкВ.

В таблице 2 обобщены результаты определения содержания основного вещества W, суммарных погрешностей определения общего содержания примесей $\delta W_{прим}$ и основного вещества $\delta W_{осн}$, а так же оценка минимально определяемой суммарной мольной доли примесей W_{min} в препарате 2,4-Д кислоты различными методами. Предположив, что молярная масса каждой присутствующей в образце примеси отличается от молярной массы основного компонента не более чем в два раза, мольную долю

Таблица 2. Результаты определения содержания основного вещества в препарате 2,4-Д кислоты криоскопическим, титриметрическим и хроматографическими методами

Метод	W	$\delta W_{прим}$, %	$\delta W_{осн}$, %	W_{min}
Криоскопия	(99,63±0,29) мольн.%	39,30	0,14	≈0,07 мольн.%
Титриметрия	(99,83±0,38) масс.%	80,23	0,14	≈0,15 масс.%
ГЖХ	(99,62±0,07) масс.%	6,18	0,02	<0,001 масс.%
ВЭЖХ	(99,59±0,37)масс.%	32,49	0,13	<0,01 масс.%

можно принять равной массовой доле [8]. Тогда результат криоскопического анализа хорошо согласуются с данными аттестации этого препарата титриметрическим и хроматографическими методами, которые были получены нами с использованием собственных методик (ГЖХ метилового эфира, пламенно-ионизационный детектор, внутренняя нормализация площадей; ВЭЖХ, УФ-детектор, внутренняя нормализация площадей).

Заключение

На примере 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, взятой в качестве модельного соединения, предложено использовать для аттестации СО пестицидов криоскопическое определение суммарного содержания примесей в анализируемых веществах с применением малых навесок образца (около 30–50 мг на одно определение).

Несмотря на значительную суммарную погрешность определения общей мольной доли примесей (около 40%), в случае достаточно чистых веществ (с мольной долей основного вещества ≥98%) это приводит лишь к небольшой суммарной относительной погрешности определения мольной доли основного вещества – 0,14% при чистоте препарата 99,63 мольн.%.

Минимальная суммарная мольная доля примесей, определяемая с использованием предложенной методики (0,1 мольн.%), значительно больше, чем в хроматографических методиках, однако она вполне сопоставима с чувствительностью титриметрии. Худшая чувствительность криоскопической методики по сравнению с хроматографией компенсируется отсутствием потребности в стандартных образцах, погрешность аттестации которых вносит дополнительный (в ряде случаев весьма существенный) вклад в суммарную погрешность определения содержания основного компонента в препаратах органических веществ.

Представляется целесообразным использование криоскопии в качестве одного из основных методов анализа при аттестации СО чистых веществ и исходных реактивов, используемых для изготовления СО растворов пестицидов.

В последующих сообщениях для обоснования возможности применения предложенного способа в аттестации СО широкого круга пестицидов будут представлены результаты криоскопического определения содержания основного вещества в препаратах ряда известных ядохимикатов и в соответствующих им зарубежных СО.

Литература

1. *ДСТУ* ISO/IEC 17025–2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.
2. *ДСТУ-Н* ISO Guide 35:2006 Атестація стандартних зразків. Загальні та статистичні принципи.
3. *ГОСТ* 8.315-97 Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
4. *ДСТУ* ГОСТ 8.532-2003 Стандартні зразки складу речовин і матеріалів. Міжлабораторна метрологічна аттестація.
5. *ГОСТ* 8.010-99 Методики выполнения измерений. Основные положения.
6. *Попков В.А., Дугачёва Г.М.* Криоскопический метод определения чистоты лекарственных веществ. – М.: Медицина, 1999. – 168 с.
7. *Александров Ю.И.* Точная криометрия органических веществ. – Л.: Химия, 1975. – 160 с.
8. *РМГ* 55-2003. Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения.
9. *Державна* Фармакопея України. – 1-е вид. – Доповнення 2. – Харків: Державне підприємство “Науково-експертний фармакопейний центр”, 2008. – 620 с.
10. *Мержанов И.А., Дугачёва Г.М.* Криоскопия эвтектик // Журн. физ. химии. – 1979. – 53, № 10. – С. 2489–2493.
11. *Арзамасцев А.П., Сенов П.Л.* Стандартные образцы лекарственных веществ. – М.: Медицина, 1978. – 248 с.
12. *Ляшкевич Н.И.* Криоскопический метод определения степени чистоты органических соединений с использованием малых навесок. – Труды комиссии по аналитической химии. Т. 13 (Органический анализ). – М.: Изд. АН СССР, 1963, – С. 36–43.
13. *Аникин А.Г, Дугачёва Г.М.* Определение чистоты органических веществ. – М.: Издательство МГУ, 1973. – 136 с.
14. *Александров Ю.И., Аллахвердов Г.Р., Беляков В.И.* Автоматизированный анализатор «Каскад 03К» для анализа веществ криометрическим методом // Межвузовский сборник научных трудов. – Горький, 1983. – С. 94–102.
15. *Халаф В.А., Турчин В.О., Гринько А.П., Зайцев В.Н.* Твердофазно-экстракционное концентрирование 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на кремнезёме с привитыми группами полиоксиэтилированного изооктилфенола. – Журн. аналит. химии. – 2009. – 64, № 2. – С. 124–129.
16. *Систематические* и случайные погрешности химического анализа / Под ред. М.С. Черновьянц. – М.: ИЦК Академкнига, 2004. – 157с.