УДК 616-074.54-4

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СООТВЕТСТВИИ С ПРИНЦИПАМИ РЕГЛАМЕНТА REACH

© **Н. М. Муратова, И. А. Косоруков**[1]

Статья поступила 20 июня 2013 г.

Рассмотрены практические аспекты идентификации химических веществ в соответствии с регламентом REACH. Обязательным элементом при регистрации в рамках REACH является проведение лабораторных испытаний, цель которых — предоставить документально оформленное подтверждение идентификации химического вещества. Успех в регистрации намного зависит от правильного проведения испытаний и должного оформления результатов. Предложен подход к проведению идентификации, который основан на следующих принципах: разработка аналитической стратегии; подтверждение данных различными методами; разумная избыточность данных; максимальное использование стандартов. Пояснение предлагаемого подхода сопровождается примерами, основанными на практическом опыте.

Ключевые слова: идентификация химических веществ; методы идентификации; регистрация; регламент REACH; форум по обмену информацией о веществе; аналитическая стратегия; азотная кислота; минеральные удобрения; неорганические соединения.

В соответствии с регламентом REACH для доступа химической продукции на европейский рынок необходимо провести регистрацию химических веществ, входящих в ее состав. Регистрация химических веществ в рамках REACH — сложный процесс, который требует большой информации о веществе. Среди объ-

[1] ФГУП «ВНИЦСМВ», Москва, Россия;
e-mail: n.muratova@vnicsmv.ru

Алгоритм действия	Цель действия
Построение кривой титрования	Подтверждение того, что данное вещество является кислотой; альтернатива спектральным данным
Определение плотности	Сравнение со справочными данными и основа для предположения о том, что данное вещество — азотная кислота определенной концентрации
Ионная хроматография	Определение ионного состава вещества. Наличие нитрат-иона как основного компонента подтверждает предположение, сделанное на основе определения плотности, что данное вещество является азотной кислотой
Кислотно-основное титрование	Определение концентрации; сравнение концентрации со справочными данными
Спектрофотометрия	Определение концентрации нитрит-иона (наличие нитрит-иона показывает ионная хроматография)
Спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	Определение примесей

ема информации можно выделить одну важную и обязательную часть — информацию по идентификации вещества. В данной статье на конкретных примерах рассмотрен опыт проведения регистрации и описаны сложности, возникающие при идентификации. На основе практического опыта предложены принципы, на основании которых возможно проводить идентификацию химической продукции.

Для получения полной информации, идентифицирующей химическое вещество, требуется проведение анализов (испытаний, исследований, измерений), которые подтверждают его химический состав и структуру. Рекомендации Европейского химического агентства (ECHA) по идентификации химических веществ включают, в частности, условие предоставления данных спектральных и хроматографических анализов. Решение этой задачи на практике легко не реализуется. Использование напрямую методов, требуемых ECHA, оказалось либо невозможным, либо их проведение потребовало отступления от стандартных методик. Решением этой задачи является разработка аналитической стратегии идентификации — подробного плана действий, результатом которых станет достоверное и полное подтверждение идентичности химического вещества. Организация работ в соответствии с данной стратегией позволит добиться положительного результата даже в том случае, когда не представляется возможным получить данные, рекомендуемые ECHA. Разработка аналитической стратегии должна быть обеспечена нормативными документами (международными или региональными стандартами), регламентирующими проведение испытаний (измерений, исследований). Этот фактор хотя и не является обязательным, но крайне желателен, так как дает гарантию того, что испытания (измерения, исследования) могут быть воспроизведены в дальнейшем.

Рассмотрим стратегию идентификации на примере неорганических кислот, например азотной. Азотная кислота по принятой классификации — однокомпонентное вещество со строго определенным составом. Для данного вещества имеется следующая входная информация: наименование вещества, молекулярная формула (HNO_3), номер EC (231-714-2)[2], номер CAS (7697-37-2)[3]. Как известно, азотная кислота является окисляющей химической продукцией, что ограничивает круг возможных испытаний. Это затрудняет получение спектральных данных непосредственно самой кислоты, без ее разбавления.

Аналитическая стратегия, разработанная с учетом рекомендаций ECHA и форума по обмену информацией о веществе, включала использование химических, физических и физико-химических (инструментальных) методов количественного анализа. Из химических был выбран метод титриметрического (объемного) анализа, из физических — определение плотности, из физико-химических — хроматографический и спектрометрический методы анализа. Последовательность проведения анализов и пояснение необходимости их выполнения приведены в таблице.

На данном примере видно, что все испытания делятся на три группы: определение идентичности вещества, основного компонента и примесей. Для определения идентичности вещества в данном случае взамен спектральных данных предложено построение кривой титрования. Естественно, в отличие от спектра кривая титрования не позволяет однозначно определить вещество, но демонстрирует, что данное вещество является кислотой. Для доказательства идентичности вещества были использованы данные ионной хроматографии, которые показали, что основным анионом является NO_3^- (нитрат-ион); вместе с приведенной кривой титрования это доказывает, что объект испытания — азотная кислота. Дополнительное подтверждение этому — результаты определения плотности и справочные данные по плотности азотной кислоты.

Для кислоты чистоту вещества или содержание основного компонента определяют, используя кислотно-основное титрование. Хотя в нашем распоряжении имеются данные кислотно-основного титрования, полученные при построении кривой титрования, в целях подтверждения результатов было решено повторить анализ и рассчитать на основании повторно полученных данных содержание основного вещества.

[2] Номер в реестре Европейской комиссии.

[3] Номер в реестре Химической реферативной службы Американского химического общества.

Метод кислотно-основного титрования описан во всех учебниках по аналитической химии. При использовании ионной хроматографии необходимо в протоколе описать используемые средства измерения (хроматограф), условия проведения испытаний для возможности воспроизведения.

Результаты ионной хроматографии также показали значимое количество NO_2^- (нитрит-иона) и, следовательно, вызвали необходимость дополнительного анализа для определения его концентрации. Для количественного определения нитрит-иона желательно было найти стандартизованную методику выполнения измерения. Наиболее подходящая методика изложена в международном стандарте ISO 1981:1977 Nitric acid for industrial use — Determination of nitrous compounds — Titrimetric method, но данный стандарт отменен в 2002 г. без замены (в связи с отсутствием необходимости данного стандарта на международном уровне). Форум по обмену информацией о веществе предложил на выбор методики количественного определения нитрит-иона в нитрате аммония (NF T 20-582–1965 Analyse chimique du nitrate d'ammonium a usage technique. Dosage des ions nitrite[4]) или в воде (ISO 6777:1984 Water quality — Determination of nitrite — Molecular absorption spectrometric method). Также можно использовать методику, приведенную в межгосударственном стандарте ГОСТ 10671.3–74 «Реактивы. Методы определения примеси нитритов».

Последняя задача, которую требуется решить, — определение микропримесей металлов. Для этого был использован метод спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Таким образом, разработанная стратегия представляет логически последовательный перечень действий, результатом которых является уверенность в том, что данное вещество действительно является веществом, которое заявлено на регистрацию.

Рассмотрим следующий случай — идентификация минеральных удобрений. В случае если минеральное удобрение представляет собой однокомпонентное вещество со строго определенным составом, то по принятой схеме подтверждаем состав и структуру вещества. Однако часто минеральное удобрение не является однокомпонентным веществом, а имеет многокомпонентный состав, который принято характеризовать соотношением основных питательных минеральных компонентов — азота, фосфора и калия. В соответствии с принципами REACH такую продукцию можно отнести к категории смесей и регистрации, а следовательно, и идентификации подлежат отдельные химические соединения, входящие в состав минерального удобрения. Но на самом деле говорить так не совсем корректно, так как в случае смесей их производство подразумевает непосредственное смешение отдельных компонентов или возможность их дальнейшего разделения, в то время как в случае с минеральными удобрениями они являются результатом производственного процесса, т.е. продуктами реакции, и выделить отдельные химические соединения невозможно. Кроме того, часть соединений может присутствовать в смеси в виде гидратов, что также затрудняет их определение или выделение. Например, в случае с минеральным удобрением (диаммоний фосфат) должны быть выделены следующие компоненты: дигидрофосфат аммония ($NH_4H_2PO_4$), гидрофосфат диаммония [$(NH_4)_2H_2PO_4$], сульфат диаммония ($(NH_4)_2SO_4$), гидрофосфат магния ($MgHPO_4$) и сульфат кальция ($CaSO_4$). Тем не менее принято решение классифицировать минеральные удобрения как смесь веществ и проводить регистрацию (и идентификацию) отдельных компонентов. При этом решено проводить лабораторные испытания веществ, приобретенных, к примеру, в качестве химических реактивов. Такое решение было одобрено европейскими производителями удобрений в рамках созданного ими консорциума FARM REACH, занимающегося регистрацией компонентов удобрений. Данное решение целесообразно в связи с тем, что из ограниченного количества компонентов может быть получено значительное количество комбинаций, а следовательно, и минеральных удобрений, создаваемых с учетом климата, типа почвы и других факторов, влияющих на оптимизацию питания растений. Таким образом, решение по идентификации, а следовательно, и регистрации не самих минеральных удобрений, а их компонентов имеет экономически выгодный характер.

Практика идентификации неорганических соединений показала, что ECHA приветствует предоставление не только конкретной информации, но любой другой информации, которая может подтвердить или не подтвердить наличие или отсутствие какого-либо элемента, т.е. ECHA придерживается принципа избыточности данных. Но в данном случае следует понимать, что речь идет о разумной избыточности данных, т.е. нет необходимости проводить дорогостоящие испытания, результаты которых не могут дать полезную информацию только по той причине, что эти испытания содержатся в общих рекомендациях ECHA. Здесь возникает вопрос: как определить степень разумности? Например, большинство неорганических веществ не обладает активностью в ультрафиолетовой области спектра, и соответственно их UV-спектр не может дать какой-либо идентифицирующей информации. С другой стороны, получение спектра в ультрафиолетовой области не является сложным и дорогостоящим испытанием, и отсутствие активности может показать отсутствие значимых органических примесей. Кроме того, наличие UV-спектра находится в числе испытаний, рекомендуемых ECHA, поэтому необходимо подготовить обоснованный отказ от данного испытания или предоставить соответствующие спектральные данные.

[4] В настоящее время отменен.

Как было показано, идентификация химических веществ во многих случаях не является простой задачей, так как существует большое количество факторов, которые следует учитывать при выборе аналитической стратегии. Правильный выбор позволит выполнить все задачи идентификации и затратить наименьшее количество ресурсов.

Помимо непосредственного проведения анализов (испытаний, измерений, исследований), важным элементом является оформление полученных результатов, т.е. протоколов испытаний и комплекта документов, предоставляемых для регистрации. При оформлении протоколов испытаний должна быть обеспечена принадлежность испытуемой пробы к определенной партии продукции, а также дано четкое описание используемых методик. При проведении анализа (испытаний, измерений) необходимы сравнение методик, используемых различными регистрантами, а также возможность повторения данного испытания. Наилучшим решением проблемы является использование ссылки на соответствующий стандарт. Очевидно, что не все методики нашли свое отражение в стандартах, тем более на международном уровне. Большое количество методик, стандартизованных ISO и распространяющихся на продукцию химической промышленности, было отменено в 2002 г., так как они не нашли широкого международного применения и ISO не видела необходимости в их дальнейшей поддержке. Одним из примеров является вышеприведенный стандарт ISO 1981:1977 и другие международные стандарты из серии стандартов на техническую азотную кислоту.

В настоящее время только немногие стандарты на продукцию химической промышленности содержат положения, которые могут быть использованы при идентификации. Одним из примеров может служить национальный стандарт ГОСТ Р 51691–2008 «Материалы лакокрасочные. Эмали. Общие технические условия», в котором идентификационные характеристики эмалей выделены в отдельный подпункт. Также приведем пример национального стандарта ГОСТ Р ИСО 22241-2–2012 «Двигатели дизельные. Восстановитель оксидов азота AUS 32. Часть 2. Методы испытаний», идентичного международному стандарту ИСО. В приложении к указанному стандарту регламентируется методика определения идентичности образцов: дана методика получения инфракрасного спектра и представлены справочные спектры для сравнения. При этом следует учесть, что восстановитель оксида азота представляет собой водный раствор карбамида определенной концентрации, имеющий характеристики, отличные от характеристик карбамида, используемого в качестве минерального удобрения, но имеющий ту же самую структуру. Таким образом, этот стандарт может быть использован для доказательства идентичности структуры химического вещества — карбамида.

При формировании комплекта документов для регистрации важно показать логическую цепочку, обуславливающую проведение каждого испытания и его роль в построении единой картины. Действительно, большое значение имеет то, как результаты согласуются между собой, подтверждают ли результаты одного анализа другой анализ, и составляют ли они в общем целостную картину, т.е. в итоге дают 100 %-ный химический состав. Для обеспечения данной логической цепочки в случае с REACH можно использовать поля для комментариев в интерфейсе программы IUCLID 5 или добавление к комплекту дополнительного документа — результирующего отчета, в котором описана логическая цепочка проведения анализов (испытаний, измерений, исследований) и приведены итоговые данные. При использовании нескольких методик полученная информация часто может быть противоречива и требовать дополнительных обоснований, которые также можно предоставить в отчете. Результирующий отчет должен быть составлен компетентным экспертом.

Таким образом, сформулируем основные принципы, которые рекомендуется соблюдать при идентификации:

разработка единой аналитической стратегии;

подтверждение данных различными методами для получения полной картины;

максимальное использование стандартов.

Данные принципы могут применяться не только в аспекте соблюдения соответствия регламенту REACH, но и в других случаях.