

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ
СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА И
СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

© 2012 Мартынова А.Ю., к.т.н.,
Белянцева Л.А., Комисова В.И.,
Ларина А.И. (УХИН)

В статье рассмотрены основные проблемы и опыт изготовления стандартных образцов для лабораторий коксохимического производства. Представлена номенклатура стандартных образцов, выпускаемых Центром ГССЗ «УХИН».

The article is devoted to main problems and experience in manufacturing of standard samples for laboratory of coke production plants. The range of standard samples produced by the specialized Center of UKHIN is represented.

Ключевые слова: стандартный образец (СО), стабильность, аттестация, измерения, единство, прослеживаемость.

.....

Обеспечение единства и точности измерений состава, свойств и количества веществ и материалов является одним из условий успешного развития всех отраслей народного хозяйства Украины.

Для реализации этой задачи Центр отраслевой службы стандартных образцов и свойств веществ и материалов коксохимического производства Украинского государственного научно-исследовательского углехимического института (Центр ГССЗ «УХИИ») выпускает стандартные образцы состава и свойств жидких и твердых материалов, которые в виду специфики коксохимического производства не производит ни один из центров стандартных образцов Украины.

Главная цель Центра ГССЗ «УХИИ» – изготовление стандартных образцов утвержденных ранее типов и разработка новых типов образцов по заявкам центральных заводских и санитарных лабораторий коксохимических предприятий.

Под стандартными образцами принято понимать образцы веществ или материалов, химический состав или физические свойства которых типичны для данной группы веществ (материалов), определены с необходимой точностью, отличаются высоким постоянством и удостоверены сертификатом. Стандартные образцы состава растворов катионов (однокомпонентные и многокомпонентные), анионов (однокомпонентные и многокомпонентные), состава чистых органических веществ и их растворов в органических растворителях предназначены для метрологического обеспечения фотометрических, атомно-абсорбционных и хроматографических методов анализа природной, питьевой, технологической и сточной вод, почв, атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны и промышленных выбросов.

Стандартные образцы как мера с установленной погрешностью применяются для подтверждения правильности выполнения измерений при контроле качества каменноугольного кокса, угольных концентратов и продукции коксохимического производств».

По существу стандартные образцы служат для поддержания единства измерений, т.е. являются средствами измерений. Они подвергаются специальным испытаниям, по результатам которых получают свидетельства (сертификат) и вносятся в государственный (отраслевой) реестр стандартных образцов. Отраслевой реестр является составной частью (разделом) Государственного реестра средств измерений. В сертификате стандартного образца обязательно указывается срок годности, поскольку практически все вещества и материалы со временем изменяются вследствие воздействия на их свойства факторов окружающей среды, что влияет на достоверность результатов измерений.

Обычно процедура изготовления и аттестации стандартных образцов состоит в создании однородного по составу материала, в определении (анализе) его состава и в исследовании условий его хранения и применения. Разработка и изготовление государственных стандартных образцов Украины (ДСЗУ) – наиболее длительный, трудоемкий и ответственный процесс, особенно при изготовлении СО твердых сыпучих материалов.

Центром ГССЗ «УХИИ» выпускается пять таких образцов (табл. 1).

В соответствии с ГОСТ 8.315-97 процесс разработки образца включает в себя несколько обязательных стадий [1]. На первой стадии разрабатывается и утверждается техническое задание по разработке СО. На второй проводится исследовательско-экспериментальная работа по подбору материала СО в количестве, достаточном для обеспечения центральных лабораторий коксохимических предприятий сроком на 5 лет. Затем проводится разделка, усреднение материала и экспериментальная оценка однородности по каждому из аттестуемых показателей в соответствии с ГОСТ 8.531-2003 [2].

Таблица 1

Номер ДСЗУ	Наименование СО	Аттестуемые показатели	Срок годности экз., лет
ДСЗУ 083.3-05	состава кокса	– массовая доля серы, %; – зольность, %; – массовая доля фосфора, % – выход летучих веществ, %.	15
ДСЗУ 083.4-06	состава кокса пекового электродного	– массовая доля серы, %; – зольность, %; – выход летучих веществ, %; – массовая доля ионов натрия (в пересчете на Na ₂ O), %.	10
ДСЗУ 083.6-01	состава кокса литейного	– массовая доля серы, %; – зольность, %;	10
ДСЗУ 083.10-04	состава кокса игольчатого	– массовая доля серы, %; – зольность, %; – выход летучих веществ, %;	10
ДСЗУ 023.5-02	состава сульфата аммония	– массовая доля азота, % – массовая доля свободной серной кислоты, % – массовая доля нерастворимых в воде веществ, %	15

После фасовки и герметичной упаковки материала СО проводится межлабораторная аттестация СО в соответствии с ГОСТ 8.532-2002 с участием не менее 10 аттестованных лабораторий [3].

Полученные результаты анализируются с целью установления метрологических характеристик СО, которые должны соответствовать нормативам точности, приведенным в методах выполнения измерений на каждый аттестуемый показатель.

Срок годности СО устанавливается по результатам оценки стабильности [4]. Оценку погрешности стабильности проводят несколькими методами:

- ускоренное старение;
- сравнение образцов, хранящихся при разных режимах (метод сравнения);
- по результатам, полученным по аттестованной методике.

На СО разрабатывается техническая и нормативная документация, которая проходит

экспертизу в Национальном Научном Центре «Институт метрологии», г. Харьков, утверждается и регистрируется Госпотребстандартом с внесением в Государственный реестр как средства измерительной техники, допущенного к применению в Украине.

Разработка и изготовление СО состава растворов менее трудоемка, в виду их однородности. Центром ГССЗ «УХИН» разработано и выпускается три ДСЗУ состава растворов (табл. 2).

В рамках программы Евроазиатского сотрудничества государственных метрологических учреждений (КООМЕТ) Центр ГССЗ «УХИН» неоднократно принимал участие в межлабораторном аттестационном анализе по отдельным позициям этой программы. В результате участия в разработке стандартных образцов по «Программе создания и применения межгосударственных стандартных образцов состава и свойств материалов на 2004-2010 годы» четыре ДСЗУ (состава

раствора тиофена в бензоле, состава кокса литейного, состава кокса пекового электродного и состава сульфата аммония признаны в качестве международных стандартных образцов (МСО).

Таблица 2

Номер ДСЗУ	Наименование СО состава раствора	Фон	Срок хранения экз., лет
ДСЗУ 022.72-97	тиофена (0,05 %)	бензол	2
ДСЗУ 022.73-97	циана (100 мкг/см ³)	дистиллированная вода	3
ДСЗУ 022.74-97	пиридина (100 мкг/см ³)	раствор серной кислоты (0,05 моль/дм ³)	4

Среди большого числа стандартных образцов, используемых для градуировки, калибровки средств измерений, контроля погрешности методик выполнения измерений наиболее многочисленную категорию представляют отраслевые стандартные образцы (ГСЗУ). Их используют на стадиях разработки, освоения, эксплуатации и совершенствования методик и приборов, для получения градуировочных характеристик и для контроля правильности результатов анализов (или др. испытаний). В последнем

случае стандартные образцы периодически подвергают анализу (испытанию) в условиях, типичных для данной лаборатории. Устойчивая, достаточно хорошая воспроизводимость значения величины (напр., содержания компонента), приведенного в свидетельстве, рассматривается как доказательство правильности результатов текущих анализов (испытаний). Перечень выпускаемых Центром ГССЗ «УХИН» ГСЗУ приведен в табл. 3.

Таблица 3

Номер ГСЗУ	Наименование СО состава	Фон	Срок хранения экз., лет
ГСЗУ 3-79-2005	раствора сероуглерода (9 %)	бензол	5
ГСЗУ 3-80-2005	раствора роданид-иона (1мг/см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-81-2005	раствора мезитилена (3,5 %)	бензол	5
ГСЗУ 3-82-2005	раствора сульфат-иона (0,5 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-83-2005	раствора иона германия (1 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-84-2005	раствора иона мышьяка(100 мкг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-85-2005	раствора сернистого ангидрида (1 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-86-2005	раствора диоксида азота (100 мкг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-87-2005	раствора фенола (100 мкг / см ³)	раствор натрия карбоната (0,05 моль/дм ³)	5
ГСЗУ 3-88-2005	БТК (75:20:5) (бензол:толуол:ксилол)	-	5
ГСЗУ 3-89-2005	раствора аммиака (100 мкг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-90-2005	нафталин коксохимический (98,9 %)	-	5

Продолжение таблицы 3

Номер ГСЗУ	Наименование СО состава	Фон	Срок хранения экз., лет
ГСЗУ 3-91-2005	раствора сероуглерода (1,1 %)	толуол	5
ГСЗУ 3-92-2005	раствора тиофена (0,8 %)	толуол	5
ГСЗУ 3-93-2005	раствора тиофена (1,5 %)	бензол	5
ГСЗУ 3-005-2002	диоксида кремния (1 мг/ см ³)	раствор натрия углекислого	5
ГСЗУ 3-006-2002	сероуглерода (100 мкг/ см ³)	этиловый спирт	5
ГСЗУ 3-029-2003	нафталина (100 мкг/ см ³)	этиловый спирт	5
ГСЗУ 3-030-2003	иона железа (1мг/ см ³)	раствор серной кислоты	5
ГСЗУ 3-118-2006	диоксида серы (1 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-119-2006	циана (1 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-141-2007	сульфат-иона (10 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-142-2007	роданид-иона (10 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-218-2011	тионафтена (1,2 %)	гексан	5
ГСЗУ 3-219-2011	индена (4,4 %)	бензол	5
ГСЗУ 3-220-2011	фосфат-иона , в пересчете на фосфор (250 мкг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-221-2011	смолистых веществ (1 мг/ см ³)	-	5
ГСЗУ 3-222-2011	иона свинца (100 мкг/ см ³)	ацетатный буферный раствор	5
ГСЗУ 3-223-2011	хлорид-иона (0,5 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-224-2011	иона железа (III) (1 мг/ см ³)	раствор азотной кислоты	5
ГСЗУ 3-225-2011	иона железа (III) (1 мг/ см ³)	раствор смеси азотной и соляной кислот	5
ГСЗУ 3-226-2011	нитрит-иона (1 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-227-2011	иона марганца (II) (100 мкг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-228-2011	нитрат-иона (100 мкг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-229-2011	1-метилнафталин (1 мг/ см ³)	уксусная кислота	5
ГСЗУ 3-230-2011	2-метилнафталин (1 мг/ см ³)	уксусная кислота	5

Непростым вопросом является разработка и изготовление стандартных образцов, необходимых для проверки правильности выполнения измерений при анализе химической продукции коксования и при

контроле технологических процессов. Большинство химических продуктов коксования являются сложными многокомпонентными смесями, многие из которых недостаточно стабильны во времени. Поэтому

возникает задача разработки СО на уровне стандартных образцов предприятий (СЗП) и проведения их метрологической аттестации. Как правило, срок годности таких стандартных образцов 1-2 года. Стандартные образцы служат для установления требуемых режимов работы измерительного и испытательного оборудования, для их

периодической поверки, для контроля правильности измерений и испытаний. К ним относятся как образцы, характеризующие состав отдельных продуктов по нормируемым составляющим компонентам так и образцы, характеризующие свойства продукции. Центром ГССЗ «УХИН» выпускается 22 стандартных образца предприятия (табл. 4).

Таблица 4

Наименование СЗП состава	Аттестуемый показатель	Срок годности экз., лет
Каменного угля	– массовая доля серы, %; – зольность, %.	2
Каменного угля	– массовая доля серы, %;	2
Каменного угля	– зольность, %; – выход летучих веществ, %.	2
Смолы каменноугольной	– массовая доля веществ нераств. в толуоле на б/с, %; – массовая доля веществ нераств. в хинолине на б/с, %; – зольность на б/с, %.	1
Смолы каменноугольной	– массовая доля нафталина на б/с, %; – массовая доля аценафтена на б/с, %.	1
Смолы каменноугольной	– плотность при 20 °С на б/с, кг/м ³ – массовая доля веществ нераств. в толуоле, на б/с, %; – массовая доля веществ нераств. в хинолине, на б/с, %; – массовая доля нафталина на б/в сост., % – массовая доля золы на б/с % – массовая доля воды на б/с %	1
Серы газовой	– массовая доля серы, %; – массовая доля мышьяка, %; – массовая доля золы, %;	1
Масла каменноугольного поглотительного	– массовая доля фенолов, % – массовая доля нафталина, %	1
Пека каменноугольного	– массовая доля серы, %; – зольность, %; – выход летучих веществ, %;	1
Пека каменноугольного электродного	– вязкость по «Brookfield Termoses», сП; – температура размягчения по ГОСТ 9950 – 88, °С.	1

Продолжение таблицы 4

Наименование СЗП состава	Аттестуемый показатель	Срок годности экз., лет
Пека каменноугольного электродного гранулированного	<ul style="list-style-type: none"> – температура размягчения по ГОСТ 9950 – 88, °С – температура размягчения «Mettler» – 113,3 °С – массовая доля веществ нераств. в толуоле, на б/с %; – массовая доля веществ нераств. в хинолине, на б/с %; – зольность, %. – выход летучих веществ, % – коксовый остаток, % – массовая доля серы % – плотность при 20 °С, г/см³ – дистилляция при температуре: (0-270) °С, %; (270-360) °С, % – массовая доля оксида натрия, % – массовая доля оксида кальция, % – массовая доля воды, % 	1
Фенолятов марки Б	<ul style="list-style-type: none"> – массовая доля 100 % фенолов, % – массовая доля свободной щелочи, % 	1
Раствора моноэтаноламина	– массовая концентрация моноэтаноламина – 1 мг/см ³	1
Бензола для нитрации	<ul style="list-style-type: none"> – окраска серной кислоты; – массовая доля тиофена; – массовая доля сероуглерода; – температура кристаллизации . 	1
Бензола в диметилацетамиде	– массовая доля бензола – 0,1 %	1
«Бензола для синтеза»	<ul style="list-style-type: none"> – пределы перегонки , °С – температура кристаллизации, °С – массовая доля примесей: – н-гексан, % – н-гептан, % – метил циклопентан, % – метил циклогексан, % – массовая доля основного вещества, % – окраска серной кислоты, ед. шкалы; – массовая доля сероуглерода, % – массовая доля тиофена, % – массовая доля общей серы, % 	1
Полимеров	<ul style="list-style-type: none"> – плотность при температуре 20⁰ С, кг/м³ – зольность, % – массовая доля смол, % – массовая доля воды, % 	1

Продолжение таблицы 4

Наименование СЗП состава	Аттестуемый показатель	Срок годности экз., лет
Экстрагируемых веществ	– массовая конц. экстрагируемых веществ – 20 мг/см ³	1
Бензола сырого каменноугольного БС	– массовая доля отгона до 180 °С, % – массовая доля бензола, °С, % – массовая доля толуола, °С, %	1
Бензола сырого каменноугольного БС-1	– массовая доля отгона до 140 °С, % – массовая доля бензола, °С, % – массовая доля толуола, °С, %	1
Бензола сырого каменноугольного БС-2	– массовая доля отгона до 180 °С, % – массовая доля смолообразующих веществ, %	1
Германиевого концентрата	– массовая доля германия, % – массовая доля мышьяка, % – массовая доля сульфидной серы, % – массовая доля влаги, %	1

СЗП каменного угля с различными аттестуемыми показателями предназначены, в основном, для калибровки приборов фирмы «LECO».

Роль стандартных образцов в аналитической практике трудно переоценить. Эффективность метрологического контроля, а в итоге – достоверность получаемых результатов напрямую связаны с уровнем обеспечения лабораторий СО.

Библиографический список

1. ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

2. ГОСТ 8.531-2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

3. ГОСТ 8.532-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Порядок межлабораторной аттестации

4. Р 50.2.031-2003: ГСИ. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности.

Рукопись поступила в редакцию 26.11.2011