

УДК: 543.555.4

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Ибраев М.К. ¹, Смагулова Б. Б. ¹, Турашева Е. Н. ¹

¹ КарГТУ - Карагандинский Государственный технический университет, e-mail: miss.lenochka94@mail.ru

В статье дано описание основных положений, а также Стандартов Республики Казахстан в области метрологического обеспечения при разработке государственных стандартных образцов в Республике Казахстан. Целью данной работы является разработка и метрологическое исследование массовой доли воды в органических жидкостях, используя для титрования бюретку 1 класса точности с одноходовым краном. Описана подготовка титрирующих веществ в виде раствора известной концентрации и приборов для потенциметрического (объемного) метода титрования по Карлу Фишеру. Подробно описан ход выполнения работ по определению массовой доли воды в углеродах, результаты определения воды в углеводородах показаны в табличном виде. Описано определение стабильности государственного стандартного образца массовой доли воды в органической жидкости, а также предложения по изучению возможности использования разработанных государственных стандартных образцов по назначению.

Ключевые слова: метрология, органическая химия, химический анализ, титрование, государственный стандартный образец, титрование по Карлу Фишеру, органическая жидкость

METROLOGICAL REGULATION IN CHEMICAL ANALYSIS OF ORGANIC SUBSTANCES

Ibraev M.K. ¹, Smagulova B. B. ¹, Turasheva E. N. ¹

¹KSTU - Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: miss.lenochka94@mail.ru

The article describes the main provisions, as well as the Standards of the Republic of Kazakhstan in the field of metrological support in the development of standard reference samples in the Republic of Kazakhstan. The overarching objective of the work is the development and metrological research of the mass fraction of water in organic liquids using a 1 class accuracy burette with a one-way valve for titration. The preparation of titrating substances in the form of a solution of known concentration and devices for the potentiometric (volumetric) Karl Fischer's titration method is described. The progress of work on determining the mass fraction of water in carbon is described in detail, the results of the determination of water in hydrocarbons are shown in tabular form. The

determination of the stability of a state standard sample of the mass fraction of water in an organic liquid is described as well as proposals for studying the possibility of using the developed state reference samples for their intended purpose.

Keywords: metrology, organic chemistry, chemical analysis, titration, state standard reference sample, Karl Fisher's titration method, organic liquid

Введение

Химическая метрология – это раздел прикладной и законодательной метрологии, который занимается обеспечением единства измерений в количественном химическом анализе. Целью метрологического обеспечения является создание условий для получения достоверной информации, обладающей свойствами, необходимыми и достаточными для выработки определенных решений как в областях деятельности, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, так и вне этой сферы. К особенностям химической метрологии можно причислить наличие скрытых погрешностей, которые обусловлены тем, что результаты анализа зависят от состава и свойств исходных проб. [1]

Задача химического анализа - это извлечение информации о веществе, с использованием различных методик и средств измерений. Таким образом, методика химического анализа - многостадийная и сложная измерительная процедура.

Регулирование системы обеспечения единства измерений в области метрологического обеспечения в химическом анализе органических веществ обеспечивает Закон Республики Казахстан «О техническом регулировании», на основе которого выработан стандарт Республики Казахстан СТ РК 1.5-2013. Государственная система стандартизации Республики Казахстан. Общие требования к построению, изложению и содержанию стандартов. [2]

На текущий момент в Казахстане РГП «Казахстанский институт метрологии» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан составил план разработки национальных стандартов в области обеспечения единства измерений на 2019 год. В этот план вошла разработка таких стандартов, как:

1) СТ РК «Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Химическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом»

2) СТ РК «Вода. Определение химических потреблений кислорода титриметрическим методом»

3) СТ РК «Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в

атмосферу. Методика выполнения измерений массовой концентрации углерода и метана методом реакционной газовой хроматографии в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах.». [3]

В Казахстане имеются примеры внедрения нормативных документов дальнего зарубежья, в основе которого лежит метод Карла Фишера. В технических условиях этих документов описывается метод определения воды согласно ISO 12937:1998 [4].

Материалы и методы

При определении воды в органических жидкостях был использован потенциометрический (объемный) метод титрования по Карлу Фишеру. Согласно данным международных межлабораторных испытаний (2005-2007 гг.) более 50% лабораторий использовали данный метод Карла Фишера при определении воды в органических жидкостях (нефть, нефтепродукты). [5]

Для метрологического сопровождения методик измерения содержания воды в органических веществах по Карлу Фишеру требуется применение Государственного стандартного образца.

Основная часть

Целью данной работы является разработка и метрологическое исследование массовой доли воды в органических жидкостях, используя для титрования бюретку 1 класса точности с одноходовым краном (ГОСТ 29251-91).

При объемном титровании используется титрирующее вещество в виде раствора известной концентрации. Исходные материалы для исследования выбирались таким образом, чтобы изменение состава и структуры государственного стандартного образца исключалось после их смешивания. Для целей работы были приготовлены 0,1% растворы воды в изопропиловом, бутиловом и метиловом спиртах. Используя бюретку 1 класса точности, которая имеет погрешность 0,05 мл при вместимости в 25 мл, проводили определение содержания воды в полученных растворах. Насыщали дистиллированной водой спирты и проводили определение массовой доли воды. В Таблице 1 показаны результаты определения массовой доли воды в углеводородах ($n=5$, $P=0,95$).

Таблица 1

Результаты определения воды в углеводородах (n=5, P=0,95)

Углеводород	Найденное значение массовой доли воды, %	Sr, %
Толуол	0,0425	1,9
Гексадекан	0,0043	3,3
Гептан	0,0040	1,7
Изооктан	0,0075	2,8
Циклогексан	0,0051	2,8
Бензол	0,0555	1,8
Ортоксилол	0,0187	0,5

Как видно из полученных результатов, наиболее перспективным представляется использование ортоксилола в качестве материала матрицы, т.к. при использовании ортоксилола обеспечивается высокая растворимость воды и при этом наблюдается минимальное среднеквадратическое отклонение результатов определения воды в процентном отношении от объема.

Следующим этапом работы было приготовление других партий ГСО путем растворения соответствующих навесок дистиллированной воды в ортоксилоле. При этом ортоксилол был предварительно обезвожен путем кипячения над натрием в течение 4 часов с последующей перегонкой.

После процесса перегонки содержание воды в ортоксилоле не превышало 0,009%. При расчете навески воды для приготовления материала ГСО учитывалось остаточное содержание воды, которое было установлено потенциометрическим титрованием. Далее материал ГСО помещен в стеклянные ампулы вместимостью 5 см³ с последующей запайкой ампул.

Результаты

Для обеспечения точности результатов исследования, вся используемая посуда и ампулы была высушена в сушильном шкафу с температурой 110 градусов по Цельсию в течение 3 часов и помещена в эксикатор. Результаты аттестации первых трех партий ГСО приведены в Таблице 2. Как видно из результатов в Таблице 2, полученные значения попадают по точности в выбранный интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли воды 0,010-0,015%.

Таблица 2

Результаты аттестации партий ГСО массовой доли воды в органической жидкости

Партия	Ампула	Массовая доля воды, %	Аттестованное значение, %
1	1	0,0114	0,0115
		0,0115	
	2	0,0116	
		0,0116	
	3	0,0115	
		0,0114	
2	1	0,0114	0,0115
		0,0113	
	2	0,0115	
		0,0116	
	3	0,0115	
		0,0117	
3	1	0,0116	0,0114
		0,0114	
	2	0,0113	
		0,0114	
	3	0,0115	
		0,0114	

Стабильность государственного стандартного образца массовой доли воды в органической жидкости определяли в соответствии с методическими указаниями путем оценки изменения значений массовой доли воды в образцах (погрешности нестабильности U_n) в процессе их хранения. Определение значений массовой доли воды в образцах проводили с помощью объемного титратора.

С целью изучения возможности использования разработанных ГСО по назначению предлагается провести межлабораторное исследование для выявления расхождений между общим средним значением и аттестованным значением. Для определения расхождений между найденными средними значениями, которые будут получены в других лабораториях, с

аттестованными, предлагается формула (1), результат которой не должен превышать критической разности CD:

$$CD = \frac{1}{\sqrt{2p}} \sqrt{(2.8\sigma_g)^2 - (2.8\sigma_r)^2 \left(1 - \frac{1}{p} \sum \frac{1}{n_i}\right)} \quad (1)$$

Разработанный в рамках данной статьи ГСО готов к метрологической экспертизе с дальнейшим утверждением и внесением в государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов.

Заключение

Аналитическая химия - это наука о методах и средствах в целях получения информации о химическом составе вещества. Любая информация представляет интерес только тогда, когда известна её достоверность. Неотъемлемой частью химического анализа является оценка достоверности полученных результатов, эта задача не менее важна, чем само получение информации о веществе. В данной работе рассмотрен один из способов получения информации о содержании воды в углеводородах, но при этом этот способ наиболее распространен ввиду того, что исходные материалы и приборы широко распространены, и не дорогостоящи. На практике контроль качества результатов химического анализа часто оказывается достаточно сложным. Связано это со спецификой химического анализа и его метрологического сопровождения из-за многостадийности косвенной измерительной процедуры. Помимо прямых измерительных операций, проводят также предварительные этапы отбора проб и градуировки.

Знание химической метрологии, правильная обработка, оценка и интерпретация результатов химического анализа - одна из самых важных составляющих подготовки химика.

Список литературы

1. Образовский Е.Г. Основы химической метрологии – ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» - Новосибирск, 2014 г. – 4-5 с.
2. СТ РК 1.0-2006. Государственная система технического регулирования Республики Казахстан.
3. ГОСТ 24614-81. Жидкости и газы не взаимодействующие с реактивом К. Фишера. Кулонометрический метод определения воды. М.: Издательство стандартов, 1981.
4. ISO 12937:1998. Нефтепродукты. Определение воды. Метод кулонометрического титрования по Карлу Фишеру.
5. Булатов А.В., Копыльцова А.Б., Аверяскина Е.О., Лернер Е.С., Домостроева Н.Г. ГСО для метрологического обеспечения методик выполнения измерений содержания воды в органических жидкостях по К. Фишеру – ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» - Санкт-Петербург, 2009 г. – 62-64 с.