

Пролетарии всех стран, соединяйтесь!

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ ЖУРНАЛ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ,
ФИЗИЧЕСКИМ И МЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДАМ
ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА
ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР

НОЯБРЬ
18-й ГОД ИЗДАНИЯ

ТОМ
XVIII

11

1952
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ

СОДЕРЖАНИЕ

Пятый пятилетний план — боевая программа научно-технического прогресса 1283

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- О. А. Сонгина — Развитие амперометрического метода анализа 1287
- И. П. Алимарин и Б. И. Фрид — Амперометрическое микроопределение железа, хрома и ванадия в минералах, рудах и горных породах 1300
- Д. П. Щербов — Расчетный метод определения эквивалентной точки при амперометрическом титровании 1310
- К. Е. Клейнер и Л. В. Маркова — Меркуриметрическое определение хлоридов с применением дитизона как индикатора 1313
- Ф. Н. Кельман — Прямой метод определения серного ангидрида в смесях с сернистым газом и воздухом 1316
- А. И. Черкесов и Л. М. Кульберг — Колориметрическое определение следов калия с гексанитрогидразобензолом 1319
- Д. Н. Васкевич и Ц. А. Гольдина — Колориметрический метод определения малых количеств α -нафтолов 1325
- А. С. Житкова, А. И. Булычева и П. А. Мельникова — Раздельное определение ртутноорганических соединений, сулемы и ртути в воздухе 1328
- О. К. Скарре, Г. А. Бутенко, С. С. Гитис и Г. М. Ганзбург — Определение мышьяка в воздухе 1330

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Н. С. Свентицкий — Возбуждение спектров разрядом низкого напряжения 1331
- Л. В. Попов — Адсорбционный количественный анализ растворов без измерений в спектре сравнения 1338
- Н. В. Кузьмищева — Влияние неравномерной структуры чугуна на воспроизводимость результатов спектрального анализа 1342
- А. Б. Шаевич — Изготовление и исследование эталонов для спектрального анализа бессемеровских чугунов 1349
- В. В. Налимов, Н. И. Камбулатов и К. И. Ионова — Экспресс-анализ основных мартеновских шлаков на стилосметре по ходу плавки 1354
- А. Н. Бронштейн и Л. М. Иванов — Определение содержания селена в сере методом спектрального анализа 1358
- К. А. Сухенко, З. С. Платонова и К. А. Моисеева — Спектральное определение высоких концентраций элементов в сталях и никельсвх сплавах 1363
- М. Л. Калинова и Г. П. Скорняков — Стилоскопическое определение магния в чугунах 1367
- И. З. Калманович — Количественное определение марганца в сплавах на стилоскопе с помощью переноса пробы 1369
- Г. А. Певцов — Спектральное полуколичественное определение примесей серебра и свинца в металлическом висмуте 1370
- Л. М. Иванов, А. П. Климова и В. В. Полякова — Количественное определение примесей в анодной меди методом спектрального анализа 1371

- С. А. Генштафт и В. В. Налимов — Химический и спектральный способы разбраковки неметаллических включений на тонких стальных листах 1372
- Н. К. Рудневский и О. П. Мадкова — Спектральное определение свинца в алюмо-окисной пудре 1373
- И. Г. Юделевич, А. Л. Левитина и В. В. Станевич — Спектрографическое определение кальция в лигатуре на свинцовой основе 1374
- Э. М. Песочинская — Экспрессный спектральный метод определения натрия в алюмосиликатах 1375

МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

- М. М. Штейнберг и А. А. Попов — Выявление отпусковой хрупкости при статическом растяжении 1377
- П. Л. Жданов — Ускоренный метод определения условного предела текучести 1379
- А. Л. Немчинский — Определение сопротивления отрыву с применением гладких образцов 1381
- И. Н. Горюнов и Н. П. Башкин — Выбор пробы для определения механических свойств металла точных отливок 1385
- С. Н. Мылко и А. А. Бобринцев — Влияние способа отбора проб на величину пластических свойств металла 1388

ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

- А. Г. Свиридов — Об одной ошибке при работе с микрофотометром 1390
- Е. И. Томина и К. Б. Чернышева — Об одном приеме расшифровки мест равных поочерений в сплошном спектре поглощения 1392
- Х. И. Зильберштейн и Л. П. Макаров — Некоторые приемы работы с угольными электродами 1393
- Н. Г. Герасимова и К. П. Таганов — Электрический отбиратель пробы для спектрального анализа 1395
- В. В. Малиновский и Ю. Н. Тулуевский — Сталок для заточки электродов 1397
- П. Н. Ивагин, П. Н. Балобанова, Г. А. Мухин и Н. П. Балобанов — Оборудование и приспособления для получения и заточки спектрально-чистых электродов 1398
- Б. Н. Милентьев и Н. Н. Колесников — Прямое освещение щели спектрографа КС-55 1399
- А. А. Басов и Н. Н. Маклаков — Упрощенная конструкция реометра 1400

ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ И ОБМЕН МНЕНИЯМИ

- Ф. Я. Коваль — О применении коротких образцов при механических испытаниях металлов на растяжение 1401
- А. И. Чипиженко — Об определении зависимости между твердостью и пределом прочности латуни 1402
- Н. И. Корсакевич — К вопросу о влиянии разброса латчиков по сопротивлению на точность измерений проволоочными тензометрами 1404
- С. И. Яцкевич и Г. З. Зайцев — Техника безопасности в лабораториях механических испытаний 1405

ПЯТЫЙ ПЯТИЛЕТНИЙ ПЛАН—БОЕВАЯ ПРОГРАММА НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОГРЕССА

В жизни советского народа произошли события исключительной важности, вызвавшие новый подъем созидательных сил народа, события, которые несомненно окажут сильное влияние на исторические судьбы всего человечества.

Новое гениальное произведение товарища Сталина «Экономические проблемы социализма в СССР» с необычайной глубиной, ясностью и непревзойденной убедительностью ставит и разрешает основные вопросы об экономических законах социализма, об условиях перехода от социализма к коммунизму, об углублении кризиса мировой капиталистической системы. Этот труд имеет величайшее значение для всей нашей научной и практической деятельности.

Закончил свою работу XIX съезд Коммунистической партии Советского Союза, всемирно-исторические решения которого определяют пути дальнейшей борьбы за торжество коммунизма в СССР.

XIX съезд Коммунистической партии Советского Союза утвердил директивы по пятому пятилетнему плану развития СССР на 1951—1955 годы. План предусматривает развитие нашей страны в направлении, которое указано товарищем Сталиным в его произведении «Экономические проблемы социализма в СССР». Он определяет новый мощный подъем всех отраслей экономики СССР и обеспечивает дальнейший значительный рост материального благосостояния и культурного уровня народа.

Миллионы советских людей восприняли директивы XIX съезда партии по новому пятилетнему плану как боевую задачу, отвечающую их кровным жизненным интересам.

Вместе со всем народом советская интеллигенция, научные работники выполняют свой долг — участвуют в небывалом грандиозном строительстве, во всенародном социалистическом соревновании за выполнение и перевыполнение пятилетнего плана.

Советский народ под руководством партии Ленина—Сталина успешно выполнил четыре пятилетних плана.

«Успешное выполнение четвертого пятилетнего плана — говорится в директивах XIX съезда партии — позволяет принять новый пятилетний план, обеспечивающий дальнейший подъем всех отраслей народного хозяйства, рост материального благосостояния, здравоохранения и культурного уровня народа».

Пятый пятилетний план открывает перспективы нового мощного подъема социалистической экономики и культуры, нового расцвета нашей Родины. Еще никогда в истории человечества не ставилось столь грандиозных задач. Достаточно указать, что один только намеченный планом прирост производственных мощностей нашей металлургии превышает объем металлургической промышленности любой из европейских капиталистических стран. Вводимые в действие электростанции и гидро-технические сооружения не имеют себе равных ни в одной стране мира.

По пятилетнему плану намечено повысить общий уровень промышленного производства примерно на 70 процентов. По отдельным важнейшим видам промышленной продукции намечается еще больший рост. Так, производство чугуна повышается на 76%, добыча нефти — на 85%, производство электроэнергии — на 80%. Минеральных удобрений, необходимых для развития нашего сельского хозяйства, будет производиться на 88% больше, чем в конце четвертой пятилетки.

Для нашего мирного строительства — великих строек коммунизма, а также для новых тепло- и гидроэлектростанций потребуются новые мощные и усовершенствованные паровые и гидравлические турбины. Их производство увеличится соответственно в 2,3 и в 7,8 раза.

Для многих отраслей народного хозяйства будут строиться преимущественно новые, современные, мощные, оригинальные советские машины, будут создаваться новые технологические процессы, будут воздвигаться сооружения, не известные в мировой технике. Роль науки и новаторства в новой пятилетке неизмеримо возрастет.

Буквально каждый пункт директив по пятому пятилетнему плану ставит перед работниками науки и техники грандиозные и увлекательные задачи. Поставлены задачи усовершенствования технологических процессов, автоматизации и механизации, конструирования новых машин, использования новых видов сырья, создания грандиозных электростанций. Предстоит коренное преобразование природы в крупнейших масштабах, невиданная еще в истории работа по строительству, связи, сельскому хозяйству, народному здравоохранению, образованию.

Только в результате творческой работы, вдохновляемой великой идеей построения коммунистического общества, советская наука находит наилучшие решения по конструированию грандиозных сооружений, по разработке новых материалов, новых процессов, по дальнейшему общему подъему промышленного производства.

В директивах по новому пятилетнему плану указано: «Обеспечить улучшение географического размещения строительства промышленных предприятий в новой пятилетке, имея в виду дальнейшее приближение промышленности к источникам сырья и топлива с целью ликвидации нерациональных и чрезмерно дальних перевозок». Для успешного решения этой задачи научные работники должны расширить технико-экономические исследования, усилить темпы изучения сырья новых месторождений, разработку ускоренных полевых методов анализа полезных ископаемых, изыскание наиболее совершенных путей использования энергетических, водных и других ресурсов.

В директивах говорится: «Усилить работы по интенсификации металлургических процессов, автоматизации и механизации металлургических агрегатов и трудоемких работ на предприятиях черной металлургии». Из этого вытекает целый ряд задач по внедрению в промышленность достижений советской науки и техники, по систематическому использованию этих достижений в крупных масштабах, дальнейшему усовершенствованию существующих и созданию новых процессов и агрегатов. Рост выпуска высококачественных металлов требует постоянного творческого участия научных работников не только в разработке, но и в осуществлении технологических процессов, в усовершенствовании способов контроля качества сырья и продукции, требует систематической связи работников науки с новаторами производства и научной помощи им.

Особенно актуальной для заводских лабораторий является задача механизации и автоматизации контроля.

Во многих отраслях промышленности методы и средства контроля значительно отстают от современного развития техники и производства, вследствие чего производительность и точность контрольных операций не всегда обеспечиваются.

Вместо широкого внедрения на предприятиях механизации и автоматизации контроля практикуются массовые повторные проверки качества продукции.

В целях обеспечения надежного и точного контроля за качеством выпускаемой продукции и снижения материальных затрат во всех отраслях промышленности должна быть широко осуществлена механизация и автоматизация процессов контроля.

Научно-исследовательские институты и заводские лаборатории должны уделить этой задаче максимум внимания.

Планом ставятся задачи развития химической промышленности, создания новых синтетических материалов, заменителей цветных металлов, минеральных удобрений, в частности, использования всех фосфатных шлаков для удобрений, широкого внедрения кислорода для интенсификации технологических процессов.

Все это открывает невиданные перспективы для проявления творческой инициативы наших ученых — химиков, технологов, аналитиков, требует от них повышения уровня знаний, лучшей организации и усовершенствования методов исследовательских и контрольных работ.

Для научных работников любой специальности открываются широкие возможности двигать вперед науку и технику, направляя ее на службу народу.

В директивах указано: «Улучшить работу научно-исследовательских институтов и научную работу высших учебных заведений, полнее использовать научные силы для решения важнейших вопросов развития народного хозяйства, обобщения передового опыта, обеспечивая широкое практическое применение научных открытий. Всемерно содействовать ученым в разработке ими теоретических проблем во всех областях знания и укреплять связь науки с производством».

Никогда и нигде на протяжении всей истории человечества и истории науки не создавалось столь благоприятных условий для научного прогресса, для обеспечения каждому научному работнику возможности действительно творить, т. е. исследовать и осуществлять на практике, в жизни результаты своих исследований и открытий, как в нашей стране, при заботливой поддержке и помощи всего народа, под руководством нашей родной Коммунистической партии, нашего любимого вождя товарища Сталина.

Советская наука располагает мощными средствами исследования, умелое приложение которых к решению народно-хозяйственных задач дает значительный эффект.

Разработанные советскими учеными современные методы исследования материалов и процессов — оптические, магнитные, рентгеновские, методы механических и физико-химических испытаний — поставлены на службу научному работнику в нашей стране. Достижения в области электронной техники позволили создать приборы, с помощью которых можно проводить сложнейшие исследования.

Вся современная лабораторная техника и приборы, созданные в СССР, должны получить дальнейшее развитие, так как с их помощью решается множество важнейших для народного хозяйства проблем по созданию новых высокопрочных сплавов, машин и агрегатов и изысканию новых материалов и процессов.

Методы научного исследования должны в текущем пятилетии непрерывно совершенствоваться, так как каждая новая возможность более глубокого исследования вещества и процессов его преобразования вооружает научного работника для решения новых задач, стоящих перед советской техникой.

Чрезвычайно важные задачи встают перед работниками заводских и других производственных лабораторий. Здесь, на производстве, осуществляется непосредственная связь науки и практики. Отсюда, при вни-

мательном и любовном отношении к делу, часто раньше и лучше, чем откуда бы то ни было, бывают видны недостатки старого и открываются пути создания новой техники. Чем теснее работники лабораторий сумеют сплотить свои усилия с трудом рабочих, цеховых инженеров, стахановцев, новаторов, изобретателей,— тем лучше, полезнее, ценнее будут результаты их работы.

Советская наука уже много сделала для прогресса, процветания нашей страны. Еще больше предстоит сделать впереди.

Нужно ни на минуту не забывать, что правильно вести работу и добиться успехов можно только при условии постоянного повышения своих специальных знаний и овладения марксистско-ленинской теорией. Знание законов общественного развития совершенно необходимо для выбора правильного направления в каждой работе.

В научной работе совершенно необходимо развитие прямой и беспристрастной критики и самокритики, на базе которой только и возможна успешная деятельность советских людей. Это важнейшее оружие, помогающее нашему неуклонному движению вперед. Так учит наша Коммунистическая партия, так учит наш вождь товарищ Сталин. Каждый научный работник, как и любой труженик Советского Союза, партийный или беспартийный, стремится следовать указаниям авангарда трудящихся — Коммунистической партии.

Повышая требования к себе, каждый советский человек работает лучше, а работая лучше, помогает всему советскому народу в выполнении величественных заданий пятой пятилетки.

Великая сила всего народа, единодушное стремление рабочих, колхозников и интеллигенции отстоять дело мира, непоколебимая решимость трудящихся построить коммунистическое общество — направлены на выполнение и перевыполнение новой пятилетки.

Под испытанным руководством Коммунистической партии и нашего мудрого вождя товарища Сталина наш народ выполнит стоящие перед ним гигантские задачи в деле построения коммунизма.



ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

О. А. СОНГИНА

РАЗВИТИЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Амперометрическое титрование начало развиваться сравнительно недавно: в 1929 г. Гейровский и Березицкий [1], исследуя полярографический метод, установили возможность «полярографического титрования», основанного на уменьшении силы диффузионного тока при уменьшении концентрации иона, обуславливающего этот ток. В сороковых годах наметилось повышение интереса к новому методу, получившему к этому времени уже укрепившееся ныне за ним название «амперометрического», а не «полярометрического» или «вольтамперного» титрования. Современное название вполне правильно отражает сущность метода, заключающуюся в измерении силы тока, изменяющейся во время титрования при постоянном значении э. д. с. За период с 1936 по 1948 г. число работ по амперометрии, опубликованных в различных странах, составляет около 50. За последние же 3 года, с 1949 по 1951 г. включительно, опубликовано более 45 работ, из которых более половины принадлежит советским исследователям. Такое быстрое развитие метода объясняется тем, что он обладает рядом ценных качеств, позволяющих использовать его для самых разнообразных определений. Полагая, что принцип амперометрического титрования известен, мы не будем останавливаться здесь на его изложении, укажем лишь на некоторые характерные особенности метода, определяющие его практическое применение.

Амперометрическое титрование позволяет определять чрезвычайно малые количества вещества — до 10^{-4} и 10^{-5} м/л, а в некоторых случаях даже 10^{-6} м/л (например определе-

ние цинка ферроцианидом, см. ниже).

Присутствие примесей оказывает влияние на результаты амперометрического титрования только в том случае, если примесь способна к электродной реакции при том же потенциале, что и определяемый ион, или если она одновременно осаждается тем же реактивом. Другие же вещества не только не мешают, но даже специально добавляются в качестве «фона» для устранения влияния миграционных токов. Практически можно проводить амперометрическое титрование в растворах, получаемых после разложения руд и содержащих, следовательно, большое количество различных солей. Как известно, такого рода определения совершенно недоступны для кондуктометрического метода и несколько ограничены для потенциометрического.

Точность амперометрических определений выше, чем полярографических. При полярографических определениях важна абсолютная высота волны, которая может зависеть от целого ряда факторов (характеристики капилляра, кислотности раствора, состава фона и т. д.). При амперометрических титрованиях важно лишь изменение силы тока и поэтому указанные факторы не играют роли, если они не влияют непосредственно на растворимость образующегося осадка или на протекание окислительно-восстановительной реакции (как известно, амперометрические титрования основаны главным образом на изменении силы тока в результате реакций осаждения или окисления-восстановления).

В электродной реакции могут участвовать ионы как титруемого, так

и титрующего раствора, что позволяет проводить титрования по «возрастающим» или «уменьшающимся» токам или получать так называемые V-образные кривые. Это обстоятельство дает возможность подбирать наиболее благоприятные условия для определения того или иного иона. Если еще учесть, что соответствующим выбором окислительно-восстановительного потенциала можно осуществлять селективное определение данного иона в присутствии других, то станет очевидным, что возможности амперометрического титрования весьма широки.

Установки для амперометрического титрования отличаются простотой и доступны каждой лаборатории.

Развитие амперометрического титрования идет по двум путям: с ртутным капельным и с платиновым вращающимся микроэлектродом. Последний метод особенно успешно развивается в нашей стране: из указанных выше работ по амперометрическому титрованию за 1949—1951 гг. двенадцать посвящено советскими авторами платиновому электроду. За рубежом за те же годы вышло лишь семь работ, использующих платиновый электрод.

Как ртутный капельный, так и платиновый микроэлектрод имеют свои преимущества и недостатки. К преимуществам ртутного электрода следует отнести в первую очередь высокое перенапряжение для водорода на нем, позволяющее получать диффузионные токи электроотрицательных металлов или трудно восстанавливающихся органических веществ. Другим преимуществом ртутного капельного электрода является постоянное обновление его поверхности, тогда как поверхность платинового электрода изменяется за счет осаждения на ней восстанавливающегося металла. Поэтому на платиновом электроде не удастся получать поляризационных кривых, высота волны которых была бы строго пропорциональна концентрации восстанавливающегося иона в растворах различной концентрации. Однако для амперометрических титрований это обстоятельство не имеет су-

щественного значения, так как при титровании важно лишь изменение силы тока, а не абсолютная ее величина. Преимуществом платинового электрода является то, что на нем можно определять вещества, более электроположительные, нежели ртуть (например серебро, золото), и проводить определения с использованием окислительно-восстановительных процессов, протекающих при высоком значении положительного потенциала.

Благодаря высокому перенапряжению для кислорода, платиновый электрод позволяет проводить различные анодные процессы, не осуществимые на ртутном электроде благодаря легкой окисляемости самой ртути. Таким образом ртутный капельный и платиновый электроды как бы дополняют друг друга. Применяя тот или другой электрод и выбирая соответствующие реактивы, величину приложенной э. д. с. и т. д., можно осуществить самые разнообразные титрования.

Развитие теории амперометрического титрования тесно связано с развитием теории полярографии, поскольку амперометрия является по существу ответвлением полярографии, использующим основной принцип полярографии — явление диффузионного тока.

Техника амперометрических определений

Для проведения амперометрических титрований можно пользоваться полярографами различных конструкций, однако обычно применяются простые установки (рис. 1), состоящие из ртутного капельного или платинового вращающегося электрода, источника внешней э. д. с. (обычно аккумулятора на 2—3 в или сухой батареи), чувствительного гальванометра (не менее 10^{-6} а), шунта к нему, реостата, вольтметра для контроля напряжения, электрода сравнения. В качестве последнего часто применяется насыщенный каломельный полуэлемент, однако во многих случаях оказывается более удобным пользоваться ртуть-иодидным по-

луэлементом [2], обладающим весьма невысоким положительным потенциалом ($+0,017$ в) и позволяющим поэтому проводить многие определения без наложения внешней э. д. с., — например определения

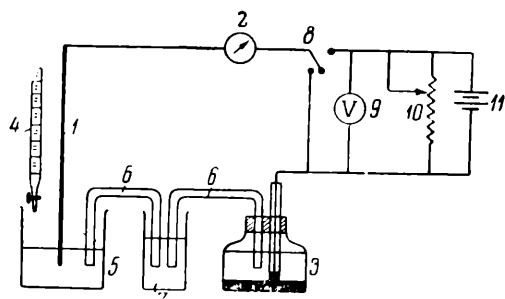


Рис. 1. Схема установки для амперометрического титрования:

1 — индикаторный электрод — платиновый или ртутный капельный; 2 — гальванометр (с нулем к нему); 3 — электрод сравнения; 4 — бюретка; 5 — сосуд для титрования; 6 — соединительные мостики, наполненные насыщенным раствором хлорида или нитрата калия; 7 — промежуточный сосуд, наполненный насыщенным раствором хлорида или нитрата калия; 8 — переключатель; 9 — вольтметр; 10 — реостат; 11 — аккумулятор

меди, серебра, мышьяка, иода и других веществ, определяемых на платиновом электроде в связи с положительным значением их потенциала восстановления (или окисления). При работе без наложения внешней э. д. с. установка еще больше упрощается за счет изъятия источника тока, реостата и вольтметра.

Как уже указывалось, характеристика капилляра при работе с капельным ртутным электродом не имеет значения при амперометрических титрованиях, однако лучше пользоваться быстро капающим электродом, так как в этом случае осцилляции гальванометра незначительны и отсчеты силы тока облегчаются.

Платиновые электроды делаются обычно по типу, изображенному на рис. 2, и приводятся во вращение от мотора с постоянным числом оборотов. Передача от мотора на электрод рассчитывается так, чтобы скорость вращения электрода составляла около 400—600 об/мин.

Ю. С. Ляликов предложил [3] «макающийся» платиновый электрод, особенность которого состоит в том,

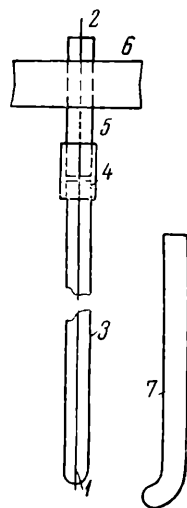
что приэлектродный слой раствора обновляется и, следовательно, создаются условия, подобные тем, которые наблюдаются при работе с капельным электродом.

В 1950 г. было предложено [4] применение вибрирующего платинового электрода для микроопределений сульфидильных групп при помощи титрования нитратом серебра. Платиновая проволоочка вибрирует от магнитного вибратора (60 циклов в секунду). Титрование проводится на фарфоровой пластинке. Количество определяемого вещества составляет около 1γ ; 0,001-м. раствор нитрата серебра приливается из капиллярной бюретки или из горизонтальной бюретки емкостью около 20 μ л.

Обычно титрования проводятся при помощи точных бюреток небольшой емкости, а при определениях

Рис. 2. Простейшие типы платиновых электродов:

1 — платиновая проволоочка; 2 — мелкая контактная проволоочка; 3 — стеклянная трубка с припаянными крылышками; на дно трубки наливается слой ртути; 4 — резиновая соединительная муфта; 5 — полный вал шкива; 6 — шкив; 7 — изогнутый электрод с горизонтально расположенной платиновой проволоочкой



малых количеств вещества необходимо пользоваться микробюреткой. Во избежание ошибок при отсчете объема титрующего раствора в 1948 г. [5] была предложена для амперометрических определений микробюретка, отрегулированная на постоянную скорость вытекания жидкости: отмечалось время, протекающее с момента начала титрования до момента наступления эквивалентной точки, и по количеству времени вычислялся расход титрующего раствора. Вместо бюретки с постоянной скоростью истечения эти же авторы

предлагают использовать подкожный шприц, поршень которого приводится в движение мотором, причем запись кривых титрования может производиться автоматически при помощи регистрирующего потенциометра.

Для амперометрических титрований обычно используются два типа реакций: реакции осаждения и реакции окисления-восстановления. По видимому, возможно также использование реакций комплексообразования, но пока этот тип титрований еще не освещен в литературе. Наибольшее число работ посвящено титрованиям, основанным на реакциях осаждения.

Реакции осаждения

Титрование с ртутным капельным электродом

Реактивом, широко применявшимся в первых амперометрических работах с ртутным капельным электродом, был раствор нитрата свинца. Свинец хорошо восстанавливается на ртутном капельном электроде; соли свинца, как известно, дают ряд мало растворимых соединений — сульфат, фосфат, хлорид, фторид. Первые работы по амперометрии были выполнены именно с нитратом свинца — определялись сульфат-ионы, или наоборот — свинец определялся при помощи растворов сульфата натрия или серной кислоты. Так, Г. А. Бутенко и В. К. Пиндас [6] еще в 1940 г. проводили «полярометрическое» определение сульфат-иона, титруя его раствором нитрата свинца. За последние годы этим реактивом пользовались, например, В. Ф. Торопова, Е. А. Зимкин и А. А. Попель [7] для определения сульфат-ионов в ваннах никелирования; авторы учитывали возможное присутствие ионов хлора в электролите ванн и проводили титрование в присутствии ацетата натрия (0,05—0,07 м/л), образующего со свинцом комплексные соединения, из которых хлорид свинца не осаждается, а сульфат — при вышеуказанной невысокой концентрации ацетата — выпадает хорошо, хотя и несколько замедленно. М. Т. Беркович [8] и М. Т. Беркович и Л. П. Васильева [9] применили раствор нитрата свинца для определения кремнекислоты в глинах, песке и различных водах. Это определение проводилось на фоне нитрата калия, при э. д. с. около 1,5 в. К сожалению, авторы этих работ не указывают, по отношению к какому электроду приведена указанная э. д. с., равно как и не поясняют, почему получаемые ими кривые имеют V-образную форму, тогда как из описания работ следует, что восстанавливаться может как-будто только свинец, в связи с чем до эквивалентной точки кривая титрования должна быть параллельна оси абсцисс. Необходимо отметить, что для дальнейшего успешного развития амперометрических методов необходимо, чтобы публикуемые работы содержали не только экспериментальный материал, но и по возможности теоретическое освещение полученных данных, и, что совершенно обязательно, — точные указания относительно приводимых величин потенциалов, концентраций рабочих растворов и «фонов» и т. д.

Г. С. Лузина [10], исходя из одной более ранней работы [11], предлагает определять от 1 до 0,005 мг фтора в пробе, титруя его раствором нитрата тория при э. д. с. 1,7 в (по отношению к каломельному электроду концентрация не указана). Большим преимуществом этого метода является то, что благодаря применению тория титрованию не мешают хлориды и сульфаты, в количествах, равных содержанию фтора. Алюминий, магний, фосфаты и арсенаты, даже в очень малых количествах, мешают определению фтора предлагаемым методом.

За последние годы в амперометрии начали использовать ферри- и ферроцианид калия, образующие со многими катионами практически нерастворимые осадки. На ртутном капельном электроде феррицианид восстанавливается до ферроцианида, образуя хорошо выраженный диффузионный ток. Ферроцианид восстанавливаться не может, поэтому титрования при помощи него могут

быть выполнены на ртутном электроде только в том случае, если определяемый катион дает ток восстановления. Несколько работ по амперометрическому титрованию различных катионов ферри- и ферроцианидом было проведено Н. Г. Човныком с сотрудниками. Так, еще в 1948 г. Н. Г. Човнык и Г. А. Клейбс [12] разработали определение меди при помощи ферроцианида, а в последующие годы Н. Г. Човнык и Н. Н. Кузьмина [13] и Н. Г. Човнык, Н. Н. Кузьмина, А. Н. Галкина и Б. Я. Старик [14] применили феррицианид для определения никеля, меди и цинка, в частности, в электролитах гальванических ванн. Этим же методом воспользовались А. А. Попель и А. Т. Марунина [15] для определения цинка при помощи феррицианида в латунях и в ваннах для цинкования. Достоинством предлагаемого метода является то, что состав осадка феррицианидов никеля, меди и цинка отвечает общей формуле $Me_3(FeCy_6)_2$ и не изменяется при изменении концентрации и природы катионов щелочных металлов, присутствующих в титруемом растворе. Известно, однако, что растворимость феррицианидов тяжелых металлов больше, чем их ферроцианидов, и поэтому вряд ли окажется возможным определять этим методом малые количества указанных металлов. В упомянутых работах концентрации определяемых катионов составляли около 70 г/л никеля, от 5 до 9 г/л меди, от 200 до 500 г/л цинка (в работе А. А. Попель и А. Т. Маруниной содержание цинка составляло от 8,76 до 60 г/л). Авторы не указывают, возможно ли определение меньших количеств.

В 1950 г. были опубликованы работы по титрованию цинка и индия [16], а также меди и серебра [17, 18] растворами ферроцианида. В этих случаях количество определяемого вещества составляло от 2 до 80 мг в титруемом объеме для цинка и индия. Определение меди давало наилучшие результаты при концентрации ее от 0,1 до 0,005-м. Определение цинка проводилось при потен-

циале $-1,4$ в, индия — при $-0,75$ в (нас. кал. эл.). Состав образующегося осадка отвечал в случае индия $In_4[FeCy_6]_3$, а для цинка — $Zn_2[FeCy_6]$. Авторы проводили титрование цинка в растворе, содержавшем 1,7 м/л ацетата аммония, и предполагают, что цинк в этих условиях образует аммиачные и ацетатные комплексные соединения, в результате чего выпадает простая, а не двойная соль ферроцианида цинка, поскольку при осаждении ферроцианидов тяжелых металлов из их комплексных соединений получаются, как правило, простые соли.

К вопросу о других возможных применениях ферроцианида мы вернемся несколько позже, при рассмотрении методов амперометрического титрования с применением платинового электрода.

На ртутном капельном электроде возможны также определения при помощи других реактивов. Так, Кольтгоф и Кон в 1942 г. [19] предложили метод определения фосфатов при помощи растворов уранилацетата в слабо кислой среде. Этот метод был применен позднее [20], для серийных определений микро-количеств фосфора в органических веществах. Применяя фон, состоящий из уксусной кислоты, хлорида калия и небольшого количества спирта (для понижения растворимости осадка), можно титровать 0,0005-молярные по фосфору растворы при э. д. с. $-0,6$ в, пользуясь диффузионным током уранила.

Кальвода и Зыка [17, 18] описывают определение таллия при помощи иодида или хромата калия при э. д. с. $-0,6-0,7$ в в присутствии 30% ацетона, на фоне нитрата калия; определение серебра они рекомендуют проводить, титруя его ферроцианидом, тиоцианатом или нитропруссидом на фоне нитрата калия, при концентрации серебра от 0,05 до 0,0005 м/л. Это определение проводится при потенциале $-0,3-0,5$ в. Восстановление серебра на ртутном электроде может происходить и без тока, простой цементацией серебра на ртути. Поэтому следовало бы поставить специальное изучение

полярографического поведения сребра на ртутном электроде с тем, чтобы выяснить, в какой мере восстановление проходит за счет электролиза, и в какой — за счет возможной, параллельно идущей, цементации.

Эти же авторы [17, 18] применяют нитрат свинца для определения вольфрама в спиртовом растворе (50% спирта) на фоне нитрата калия. Выбор потенциала, при котором проводится титрование, определяется потенциалом восстановления свинца, поэтому кривая титрования имеет —образную форму. Концентрация вольфрама составляла в указанных опытах от 0,05 до 0,0001 м/л. Следует отметить, что применение раствора нитрата свинца для определения вольфрама, с одной стороны, вполне оправдано малой растворимостью вольфрамата свинца (особенно в спиртовых растворах), но, с другой, — имеет отрицательные стороны: оно неосуществимо в присутствии сульфатов, хлоридов, фосфатов и других анионов, которые могут образовать осадки со свинцом. Поэтому применение метода ограничивается, повидимому, чистыми растворами вольфрамов.

В заключение обзора методов осаждения на ртутном капельном электроде следует упомянуть о работе Лайтинена и Бёрдетта [21] по применению amino-комплексов кобальта для определения ферроцианида или пиродифосфатов, с которыми $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ образует комплексные соединения. Определение основано на восстановлении кобальта при $-0,65$ в. Определение ферроцианида лучше проходит в присутствии 20% спирта, так как уменьшается растворимость осадка. При осаждении пиродифосфатов большое значение имеет состав фона: если в растворе присутствует натрий, даже в малых количествах, отношение соли кобальта к пиродифосфату в образующемся осадке составляет 1:1; если же в растворе присутствует калий (без натрия), то осадок отвечает отношению кобальта к пиродифосфату 4:3.

Титрование с платиновым вращающимся микроэлектродом

Методы осаждения с платиновым микроэлектродом особенно широко разрабатывались советскими исследователями. Выше уже указывалось на преимущества платинового электрода перед ртутным, одно из которых заключается в том, что платиновый электрод дает возможность использовать не только катодные, но и анодные процессы, т. е. основывать определение того или иного элемента на реакциях окисления одного из ионов, участвующих в реакции. «Анодное» титрование имеет то преимущество, что ему совершенно не мешает растворенный кислород, с присутствием которого приходится считаться при титрованиях весьма разбавленных растворов по катодному принципу. Кроме того, при анодном процессе исключается восстановление катионов, и потому можно проводить селективное определение какого-либо металла в присутствии других, при условии, что окисляющийся на аноде ион титрующего раствора не образует с этими металлами малорастворимых осадков.

Титрование по «анодному» принципу было осуществлено Г. А. Бутенко и Е. С. Рынской [22] и независимо от них О. А. Сонгиной, А. П. Войлошиковой и М. Т. Козловским [23], применившими реакцию окисления ферроцианида на платиновом катоде для определения цинка. В этом случае конечная точка определяется по появлению диффузионного тока избыточного ферроцианида. Авторы обеих работ получили вольт-амперные кривые ферроцианида на фоне хлорида калия [22] или аммония [23], и на основании этих кривых проводили титрования при э. д. с. $+0,7$ в (платиновый электрод присоединялся к положительному полюсу аккумулятора). Г. А. Бутенко и Е. С. Рынская определяют цинк в 0,1—0,05-н. растворах, в присутствии серной кислоты, причем концентрация последней может колебаться в пределах от 0,5 до

1 м/л без заметного влияния на результаты титрования; ошибка составляет около 0,5%. Состав осадка отвечает двойной соли $K_2Zn_3[FeCy_6]_2$.

Во второй работе [23] исследовалась возможность определения не только цинка, но и других металлов — меди, свинца, кадмия, тем же анодным ферроцианидным методом, причем использовались аммиачные и аммиачно-ацетатные растворы, из которых цинк выпадает в виде простой соли $Zn_2[FeCy_6]$, что совпадает с упомянутым наблюдением [16] о том, что из комплексных растворов выпадают обычно простые ферроцианиды. Применение ацетатно-аммиачной среды позволяет определять цинк в присутствии целого ряда примесей — меди, свинца, железа, алюминия и других элементов, являющихся обычными спутниками цинка в промышленных объектах. Медь и свинец образуют в ацетатно-аммиачной среде прочные комплексные соединения и остаются в растворе, а железо и алюминий выпадают в осадок в виде гидратов и тоже не мешают титрованию. Авторы [23] применили описываемый метод для определения цинка в цинковом электролите. Минимальные количества цинка, которые можно определять при помощи ферроцианида, составляют 10^{-6} м/л. Остальные металлы — свинец, медь и кадмий — также можно определять в чрезвычайно малых количествах. В этом заключается преимущество ферроцианида перед феррицианидом: ферроцианиды тяжелых металлов гораздо менее растворимы, чем феррицианиды. К сожалению, ферроцианидным методом не удастся раздельно определять цинк и кадмий, если отношение их превышает 5:1. Определению цинка мешают также большие количества марганца (при отношении цинка к марганцу более 3,5:1), так как в ацетатной среде проходит анодное окисление марганца, которое, наряду с образованием осадка ферроцианида марганца непостоянного состава, влияет на ход титрования цинка.

Применение анодного ферроцианидного метода возможно и для

определения ряда других металлов, способных образовывать мало растворимые ферроцианиды.

На платиновом электроде хорошо восстанавливаются электроположительные металлы — медь, висмут, ртуть, серебро. Малая растворимость галоидных соединений серебра и ртути позволяет применять для их определения галогениды щелочных металлов. Ю. С. Ляликов [3] упоминает о возможности определения серебра растворами хлорида и иодида калия, одновалентной ртути — раствором хлорида калия, двухвалентной ртути — иодидом.

Применение иодида калия как реактива для амперометрического определения различных катионов было подробно исследовано О. А. Сонгиной, А. П. Войлошниковой и М. Т. Козловским [2, 24, 25], показавшими, что титрование иодидом калия позволяет определять серебро и ртуть непосредственно в виде иодидов, а медь и железо — по реакции окислениями иод-иона до свободного иода с последующим титрованием тиосульфатом. Метод достаточно точен и может быть применен для определения серебра в присутствии меди и железа в природных объектах. Железо, дающее диффузионный ток восстановления до двухвалентного при том же потенциале, при котором идет восстановление серебра, и реагирующее, кроме того, с иод-ионом, связывают во фторидный комплекс; медь также восстанавливается одновременно с серебром и, давая высокие остаточные токи, снижает точность определения серебра. Однако авторы показали [25], что влияние меди легко может быть устранено применением соответствующей внешней э. д. с.: стандартный потенциал меди составляет, как известно, +0,34 в; если титрование производить при э. д. с. +0,4 в (по отношению к ртутно-иодидному электроду, потенциал которого составляет +0,017 в), то медь восстанавливаться не будет, и получаемый диффузионный ток будет обусловлен только серебром. В этой же серии работ [2, 24, 25] было изучено поведение других эле-

ментов, дающих осадки с иодидом калия; оказалось, что для свинца, вследствие сравнительно высокой растворимости иодида, амперометрическое титрование иодидом калия непригодно; таллий можно определять достаточно точно при условии введения поправки на растворимость; висмут дает очень четкую кривую с резким минимумом в конечной точке, причем состав осадка соответствует иод-окиси висмута и имеет яркокрасный цвет; однако применять метод для количественного определения висмута нельзя, так как отношение висмута к иоду в конечной точке непостоянно вследствие гидролитических явлений.

Ряд работ по амперометрическому титрованию с платиновым электродом был доложен на Всесоюзном совещании по электрохимическим методам анализа в 1950 г. В числе этих работ была работа С. М. Петрова, С. И. Невструевой и М. Д. Циммерлинг [26] по применению амперометрических методов для разделения меди, цинка и свинца; авторы предлагают определять медь при помощи одного из трех реактивов — роданида калия, иодида и ферроцианида, но, к сожалению, не приводят условий этих определений. Цинк предлагается определять по методу Ланге, а свинец — бихроматом. Метод был проверен на технических продуктах (латуни) и дал удовлетворительные результаты.

Реакция между ионами серебра и галогенидами может быть использована и в «обратном» порядке для определения галогенидов. И. Кольгоф и П. Курода [27] опубликовали работу по определению малых количеств хлора при помощи нитрата серебра. Авторы установили, что растворимость осадков хлорида серебра сильно понижается при понижении температуры, поэтому титрование рекомендуется проводить, погружая сосуд в ледяную воду; избыток желатины вызывает растворение осадка; для точного определения конечной точки необходимо добавлять значительный избыток серебра, так как только при этом на кривой появляется ветвь, не зависящая от

растворимости осадка хлорида серебра.

Титрование с применением органических реактивов

Для амперометрических целей весьма многообещающим является применение органических реактивов, образующих с металлами мало растворимые соединения. Применение таких реактивов позволит, при высокой чувствительности индикаторных электродов, определять весьма малые количества вещества с высокой степенью точности. А. М. Запко [28] в 1940 г. впервые применил оксихинолин для амперометрического титрования цинка, меди, магния и алюминия. Однако с тех пор по этому разделу амперометрии появилось сравнительно мало работ.

Органические реактивы используются, главным образом, с ртутным каплевым электродом, так как восстановление органических соединений происходит при отрицательных потенциалах, что препятствует применению платинового электрода, вследствие низкого перенапряжения для водорода на нем. В некоторых случаях органические вещества являются объектом определения амперометрическим методом, в других — они применяются в качестве реактивов для определения неорганических веществ.

Большинство методов, использующих органические соединения, представляют собой методы осаждения. В первую очередь следует указать на применение диметилглиоксима для определения никеля. Кольгоф и Лангер [29] показали, что диметилглиоксим восстанавливается на ртутном каплевым электроде и что при помощи него можно определять никель в 0,0001-м. растворах с точностью до $\pm 0,4\%$. Г. А. Бутенко, Г. Е. Беклешова и Е. А. Сорочинский [30] недавно применили щелочные растворы диметилглиоксима для определения никеля в сталях, осаждавая железо фторидом натрия и титруя никель в присутствии этого осадка. Хром при этом определяется

не мешает. Этот метод по скорости выполнения и точности получаемых результатов (относительная ошибка около 0,5—2,0%) заслуживает большого внимания.

А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская использовали [31] обратный процесс — они изучали растворимость диметилглиоксима, титруя его растворами соли никеля на ртутном капельном электроде в аммиачных, аммонийно-аммиачных и спиртовых растворах. Полученные результаты показывают, что амперометрическое титрование может быть с успехом применено для определения растворимости малорастворимых органических веществ.

Поскольку реакции восстановления органических соединений связаны с процессами гидрирования, они находятся в прямой зависимости от концентрации (активности) ионов водорода: потенциал полуволны восстановления органических соединений сдвигается в сторону отрицательных значений по мере увеличения рН раствора, причем некоторые органические соединения, например, ортооксифинолин, бензоинноксим, купферрон и др., дают две волны, одна из которых наблюдается в кислых растворах, вторая — в щелочных. Это обстоятельство позволяет выбирать потенциал для амперометрических определений применительно к условиям, в которых нужно проводить данное титрование, в зависимости от свойств определяемого вещества или образующегося осадка. Так, например, А. М. Занько [28], а затем А. А. Занько и Л. И. Пантелеева [32] определяли медь и цинк оксифинолином в кислой среде (в ацетатных, тартратных и бифталатных буферах) при 1,26—1,32 в (нас. кал. эл.), Шток [33] применял иное напряжение, в зависимости от рН раствора.

За последнее время появились работы по применению нитрофениларсоновой кислоты [34] для определения уранила, тория, циркония и четырехвалентного олова по диффузионному току органического реагента, который хорошо восстанавливается на ртутном электроде в соляно-

или уксуснокислой среде; в этом случае также требуется строгий контроль за концентрацией кислоты. Для определения меди было предложено титрование ее меркаптотиазолом на платиновом электроде [35]. Амперометрическое титрование меркаптанов на платиновом электроде при помощи нитрата серебра было предложено Кольтгофом и Харрисом [36] в 1946 г. и впоследствии развито в работах других авторов [37]. Кольтгоф занимался также подробным полярографическим исследованием и амперометрическим определением цистина и цистеина при помощи нитрата серебра на ртутном капельном и на платиновом электродах [38]. Авторы работы отмечают, что в данном случае они встретились с «уникальным случаем» возрастания точности определения при уменьшении концентрации определяемого вещества. Надо сказать, что подобные случаи при амперометрических титрованиях далеко не уникальны: наши наблюдения неоднократно показывали, что точность определения тем выше, чем меньше концентрация определяемого иона (вплоть до концентраций порядка 10^{-4} м/л), при еще меньших концентрациях ошибка несколько возрастает. Этот факт связан главным образом с наличием большого осадка, образующегося при титровании по методу осаждения больших количеств того или иного иона и затрудняющего перемешивание раствора или механически воздействующего на электрод. В случае определения железа иодометрическим методом [25] ошибка возрастает с увеличением концентрации железа, потому что в этих случаях резко сказывается процесс обратного окисления восстановленного железа.

Предложено также [39] определение р-аминосалициловой кислоты на платиновом электроде, основанное на реакции с броматом калия. Наконец, в заключение обзора методов, применяющих органические реактивы, укажем на определение одного органического вещества при помощи другого; на ртутном капельном электроде было осуществлено, например, определение фенолов и

родственных им продуктов при помощи титрования диазотированными ароматическими аминами, хорошо восстанавливающимися в нейтральных, слабо щелочных и кислых растворах [40]. Этот метод позволяет определять меньшие количества вещества, чем капельный. Авторы работы указывают на необходимость работать при определенных рН раствора и учитывать, что образование азосоединений протекает не мгновенно.

Особо следует упомянуть о работе С. Г. Богданова и Н. С. Сухобоковой [41] по определению веществ, применяемых в фотографии, — гидрохинона, метола, пирокатехина, парааминофенола, парафенилендиамина.

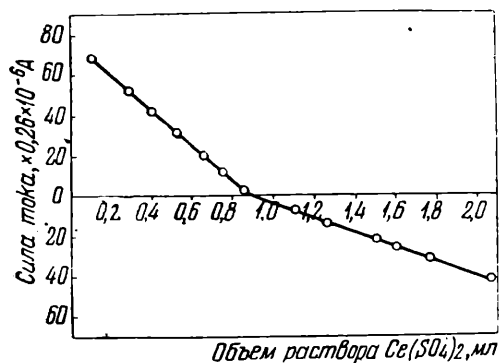


Рис. 3 Кривая амперометрического титрования гидрохинона раствором сульфата церия (по Богданову и Сухобоковой)

Авторы проводят окислительное титрование названных веществ сульфатом четырехвалентного церия, пользуясь платиновым вращающимся электродом и налагая э. д. с. 0,75—0,9 в по отношению к нас. кал. эл. При таких условиях сперва появляется анодный ток, обусловленный окислением органических веществ на платиновом электроде, а затем начинается следующий процесс — восстановление церия, которое оказывается возможным, потому что окислительно-восстановительный потенциал системы Ce^{+3}/Ce^{+4} более положителен, чем применяемое авторами напряжение. Появляется катодный ток церия. В результате появляются оригинальные кривые, изображенные на рис. 3. Аналогич-

ное явление наблюдалось нами [25] при иодометрическом определении серебра при э. д. с. +0,4 в (ртутно-иодидный электрод): кривая титрования пересекала ось абсцисс в эквивалентной точке, так как по окончании восстановления серебра началось окисление ионов иода.

Следует пожелать, чтобы дальнейшие работы по применению органических реактивов в амперометрии развивались более широко и более быстрыми темпами, так как возможности, связанные с применением органических реактивов, очень велики. В данном случае амперометрия может воспользоваться, с одной стороны, данными, накопленными полярографией, а с другой стороны — богатым материалом по применению органических реактивов в неорганическом анализе.

Окислительно-восстановительные реакции

Для осуществления титрований, основанных на окислительно-восстановительных реакциях, обычно пользуются не ртутным, а платиновым электродом, поскольку окислители, применяемые для этой цели, обладают высоким положительным потенциалом и, следовательно, окисление ртути будет наступать раньше, чем окисление или восстановление исследуемой системы.

На Всесоюзном совещании по электрохимическому анализу И. П. Алимарин доложил проведенную им совместно с Т. К. Кузнецовым работу [42] по амперометрическому определению железа, хрома и ванадия в рудах, чугунах и сталях. Авторы применяли растворы сульфата двухвалентного железа, бихромата калия, ванадата калия, перманганата калия и сульфата четырехвалентного церия различных концентраций — от 10^{-2} до 10^{-5} -н. и установили возможность применения этого метода к анализу объектов черной металлургии, причем точность метода отвечает повышенным требованиям для особо точных определений.

В том же году появилась работа Г. А. Бутенко и Г. Е. Беклешовой [43], посвященная определению марганца, хрома и ванадия в легированных сталях и чугунах. Авторы сняли вольт-амперную кривую анодного окисления двухвалентного железа, установив по ней, что середина области диффузионного тока соответствует потенциалу $+1,0$ в. При этом потенциале ни один из других элементов, присутствующих в растворе стали или чугуна, не может окисляться; поэтому до появления избыточного двухвалентного железа сила тока остается постоянной. Разработав в отдельности методики определения ванадия и хрома, авторы приложили свои данные к определению ванадия, хрома и марганца при совместном присутствии.

Метод заключается в следующем: сначала определяемые металлы переводятся в высшую степень окисления при помощи персульфата аммония, затем проводится титрование суммы ванадия, хрома и марганца раствором двухвалентного железа. После этого вновь производится окисление персульфатом, но к раствору после окисления добавляется хлорид натрия для восстановления марганца. Затем титруется сумма ванадия и хрома. Наконец, пользуясь тем, что перманганат окисляет на холоду только ванадий, но не хром, авторы проводят селективное окисление восстановленного предыдущим титрованием ванадия и вновь титруют его двухвалентным железом. Хром и марганец определяются по разности из предыдущих титрований.

Этот метод был успешно применен Е. И. Гренберг и М. Я. Генис [44, 45] для определения марганца, хрома и ванадия в высоколегированных сталях и для определения малых количеств хрома в черных металлах. Авторы подчеркивают достоинства метода, считая, что он дает лучшие результаты, чем колориметрические методы определения хрома с применением дифенилкарбазона или объемные (с фенил-антраниловой кислотой в качестве индикатора).

Приведенные в работе [43] сравнения результатов анализа стандартных образцов стали с паспортными данными показывают, что амперометрический метод определения хрома и ванадия, основанный на окислительно-восстановительных реакциях, отличается высокой точностью и может найти прочное применение в заводской практике. Следует указать, что точность определений, основанных на реакциях окисления-восстановления, должна быть вообще выше точности определений, основанных на реакциях осаждения, так как в первом случае устраняются ошибки, вызванные растворимостью осадков, изменением поверхности твердого электрода, механическим воздействием осадка на электрод и т. д.

Через несколько месяцев после опубликования работы Г. А. Бутенко и Г. Е. Беклешовой [43] появилась работа Паркса и Агацци [46], в которой предлагается совершенно аналогичный и принципиально и практически метод определения ванадия и хрома. В этом случае определялись микрограммы хрома и ванадия в нефтяных маслах. Авторы рекомендуют простое приспособление для предохранения растворов двухвалентного железа от окисления: раствор его поступает в бюретку через металлический редуктор, присоединенный к сосуду, в котором хранится титрованный раствор.

Амперометрическое титрование при помощи бихромата калия предложено [47] для определения сотых долей миллиграмма меди и железа (также в нефтяных маслах); исследуемый раствор пропускается через серебряный редуктор, в котором железо восстанавливается до двух-, а медь — до одновалентного состояния. Раствор из редуктора поступает в раствор железных квасцов, окисляющий сба восстановленных иона, после чего образовавшееся двухвалентное железо титруется бихроматом. Если в растворе присутствовала только медь, то определение на этом заканчивается, если же медь и железо присутствовали совместно, то раствор из редуктора делится на алик-

вотные части: в одной титруется сумма железа и меди, как описано, а в другой — только двухвалентное железо после селективного окисления меди простой аэрацией раствора. Медь определяется по разности.

Для определения трехвалентного железа и хромата рекомендуется также [48] окислительно-восстановительное титрование раствором четырехвалентного ванадия.

Наконец, к окислительно-восстановительным методам относится также уже упомянутое иодометрическое определение железа и меди.

Описанные методы показывают перспективность применения реакций окисления-восстановления в амперометрических титрованиях. Возможность применять селективные последовательные процессы окисления и восстановления в одном и том же растворе, т. е. в условиях, исключаящих потери определяемого вещества, значительно расширяет область применения метода и делает его особенно ценным при выполнении анализа сложных смесей, содержащих несколько подлежащих определению компонентов. Совершенно очевидно, что подобные методы упрощают проведение анализа и способствуют повышению производительности лабораторий.

В заключение следует упомянуть о применении амперометрических методов для различных исследовательских целей. Так, высокая чувствительность индикаторных электродов — платинового и ртутного капельного — позволяет применять амперометрическое титрование для определения растворимости труднорастворимых соединений, для изуче-

ния состава образующихся осадков и т. д. Г. А. Бутенко и Г. Е. Беклешова [43] изучили характер взаимодействия щавелевой кислоты и ванадата в присутствии перманганата и установили, что перманганат индуцирует реакцию восстановления пятивалентного ванадия щавелевой кислотой.

Амперометрический метод применен для установления состава медно-карбонатного комплекса [49]; работами Н. Г. Човныка с сотрудниками [12, 13, 14] и нашими работами [2, 23, 24] установлены составы осадков ферро- и феррицианидов различных металлов и т. д.

В настоящей статье рассмотрены работы, выполненные в период 1949—1951 гг. Некоторые обобщающие данные по работам, выполненным до 1949 г., можно найти в обзорной статье И. А. Коршунова [50], а также в статьях Я. П. Гохштейна и А. М. Дымова [51].

В настоящее время интерес к амперометрическому титрованию заметно возрос как со стороны научно-исследовательских лабораторий, так и со стороны промышленности. Как можно видеть из данного обзора, собран уже довольно обширный экспериментальный материал, проведен ряд методических работ, имеются достаточные теоретические предпосылки для дальнейшего развития метода. Следует ожидать, что в ближайшем будущем число работ по амперометрии возрастет и метод займет в промышленных лабораториях, наряду с полярографией, то видное место, которого он вполне заслуживает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский и С. Березицкий, Коллекция оф Чехословакия кемикл Коммуникейшнс, 1, 19 (1920), цит. по И. М. Кольтгоф и Д. Д. Лингейн, Полярография, Госхимиздат (1948).
2. О. А. Сонгина, А. П. Войлошников и М. Т. Козловский, Известия АН Каз. ССР, серия химическая, вып. 3 (1949).
3. Ю. С. Ляликов, Рефераты докладов на совещании по электрохимическим методам, изд. АН СССР (1949).
4. Ш. Розенберг, И. Перрон и П. Кирк, Аналитическая химия, 22, 1186 (1950).
5. И. Гонцалец Баррело и И. Тэйлор, Трансакции электрохимического общества, 92, 437 (1948).
6. Г. А. Бутенко и В. К. Пиндас, Заводская лаборатория, IX, 5—6 (1940).
7. В. Ф. Торопова, Е. А. Зимкин и А. А. Попель, Заводская лаборатория, XV, 4, 404 (1949).

8. М. Т. Беркович, Заводская лаборатория, XVI, 5, 558 (1950).
9. М. Т. Беркович и Л. П. Васильева, Заводская лаборатория, XVIII, 2, 179 (1952).
10. Г. С. Лузина, Заводская лаборатория, XV, 12, 1412 (1949).
11. А. Лангер, Индастриэл энд инджиниринг Кемистри, Аналитикл Эдишн, 9, 511 (1940).
12. Н. Г. Човнык и Г. А. Клейбс, Журнал аналитической химии, 5, 303 (1948).
13. Н. Г. Човнык и Н. Н. Кузьмина, Журнал аналитической химии, 2, 96 (1949).
14. Н. Г. Човнык, Н. Н. Кузьмина, А. Н. Галкина и Б. Я. Старик, Заводская лаборатория, 5, 517 (1949).
15. А. А. Попель и А. Т. Марунина, Заводская лаборатория, 6, 658 (1950).
16. Е. Нимер, Р. Хамми и Г. Ли, Аналитикл Кемистри, 22, 6, 790 (1950).
17. Р. Кальвода и И. Зыка, Хемике Листы про веды а промысл, 44, 1 (1950); цит. по С. А. 45, 5559 (1951).
18. Р. Кальвода и И. Зыка, Хемике Листы про веды а промысл, 45, 82 (1951); цит. по С. А. 45, 6533 (1951).
19. И. Кольтгоф и Г. Кон, Индастриэл энд инджиниринг Кемистри, Аналитикл эдишн, 5, 412 (1942).
20. Р. Буз и И. Кон, Аналитикл Кемистри, 23, 674 (1951).
21. Лайтинен и Бурде, Аналитикл Кемистри, 1265 (1951).
22. Г. А. Бутенко и Е. С. Рынская, Журнал аналитической химии, 3, 145 (1950).
23. О. А. Сонгина, А. П. Войлошников и М. Т. Козловский, Заводская лаборатория, XVII, I, 3 (1951).
24. О. А. Сонгина, Рефераты докладов на совещании по электрохимическим методам, изд. АН СССР (1949).
25. О. А. Сонгина, А. П. Войлошников и М. Т. Козловский, Известия АН Каз. ССР, серия химическая, вып. 4 (1951).
26. С. М. Петров, С. И. Невструева и М. Д. Циммерлинг, Рефераты докладов на совещании по электрохимическим методам, изд. АН СССР (1949).
27. И. Кольтгоф и П. Курода, Аналитикл Кемистри, 1306 (1951).
28. А. М. Занько, Доклады АН УССР, 27 (1940).
29. И. Кольтгоф и А. Лангер, Джорнел Америкен Кемикл Сосайэти, 211 (1940).
30. Г. А. Бутенко, Г. Е. Беклешова и Е. А. Сорочинский, Журнал аналитической химии, 2, 105 (1951).
31. А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская, Журнал аналитической химии, 5, 286 (1949).
32. А. А. Занько и Л. И. Пантелесва, Журнал аналитической химии, 2, 109 (1951).
33. И. Шток, Металлурджи, № 237, 179; № 238, 229 (1949).
34. И. Кольтгоф и Р. Ионсон, Джорнел оф Электрокемикл Сосайэти, 98, 138 (1951).
35. А. Либерти и Е. Сервонс, Кемикл абстрэкс, 45, 68 (1950).
36. И. Кольтгоф и В. Харрис, Индастриэл энд инджиниринг Кемистри, Аналитикл эдишн, 161 (1946).
37. Н. Страфорд, Ф. Кроппер, А. Хамер, Аналист, № 886, 55 (1950).
38. И. Кольтгоф и В. Стрикс, Джорнел Америкен Кемикл Сосайэти, № 5, 1952 (1950).
39. А. Либерти, Атти акад. нацл. Линсей, 608 (1950).
40. Р. Элефсон и П. Мэчерли, Аналитикл Кемистри, 565 (1949).
41. С. Г. Богданов и Н. С. Сухобоква, Журнал аналитической химии, 6, 344, (1951).
42. И. П. Алимарин и Т. К. Кузнецов, Рефераты докладов на совещании по электрохимическим методам, Изд. АН СССР (1949).
43. Г. А. Бутенко и Г. Е. Беклешова, Заводская лаборатория, XVI, 6, 650 (1950).
44. Е. И. Гренберг и М. Я. Генис, Заводская лаборатория, XVI, 8, 1002 (1950).
45. Е. И. Гренберг и М. Я. Генис, Заводская лаборатория, XVIII, 2, 174 (1952).
46. Т. Паркс и А. Агацци, Аналитикл Кемистри, 22, 9 1179 (1950).
47. Т. Паркс и Л. Ликкен, Аналитикл Кемистри, 22, 12, 1503 (1950).
48. Л. Мейтес, Джорнел оф Кемикл Эдикейшн, 27, 458 (1950).
49. Л. Мейтес, Джорнел оф америкен Кемикл Сосайэти, 72, I, 180 (1950).
50. И. А. Коршунов, Труды комиссии по аналитической химии, т. II (V), 96 (1949).
51. Я. П. Гохштейн и А. М. Дымов, Там же, 157 (1949).

Н. П. АЛИМАРИН и Б. И. ФРИД

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И ВАНАДИЯ В МИНЕРАЛАХ, РУДАХ и ГОРНЫХ ПОРОДАХ

(Всесоюзный институт минерального сырья)

Амперометрический метод определения эквивалентной точки в объемном анализе получил за последние годы довольно широкое применение в практике лабораторий. Этот метод может быть применен к реакциям нейтрализации, осаждения, комплексобразования и к реакциям окисления и восстановления.

Преимущество амперометрического метода по сравнению с потенциометрическим и индикаторными заключается в его высокой чувствительности к изменению концентрации одного из реагирующих веществ. Метод дает возможность применять растворы концентрацией 10^{-5} н. и ниже, и поэтому он особенно пригоден для микро- и ультрамикроанализа.

В качестве индикаторного электрода чаще всего используется ртутный капаящий катод, однако для реакций окисления и восстановления более удобным является вращающийся или вибрирующий микроэлектрод из платины [1, 2]. Следует отметить, что применение твердых электродов в полярографическом и амперометрическом анализе получает все большее и большее распространение.

Метод амперометрического титрования с использованием вращающегося платинового электрода несколько лет назад был нами с успехом применен для микрохимического анализа минералов. Позже И. Алимарин и Т. Кузнецов [1], а затем Г. Бутенко и Г. Беклешова [2] применили его в макроанализе для определения марганца, хрома, ванадия и железа в сталях и чугунах.

В настоящей работе кратко излагаются методы амперометрического определения железа, хрома и ванадия в минералах и горных породах, а также результаты изучения влияния некоторых факторов на точность и воспроизводимость микротитрования окислителей и восстановителей.

Аппаратура для амперометрического титрования

Вращающийся платиновый микроэлектрод, служащий индикаторным, был изготовлен из толстостенной стеклянной трубки, с одного конца которой вплавлялась платиновая проволока длиной 10 мм и диаметром 0,5 мм. На расстоянии 10 мм от

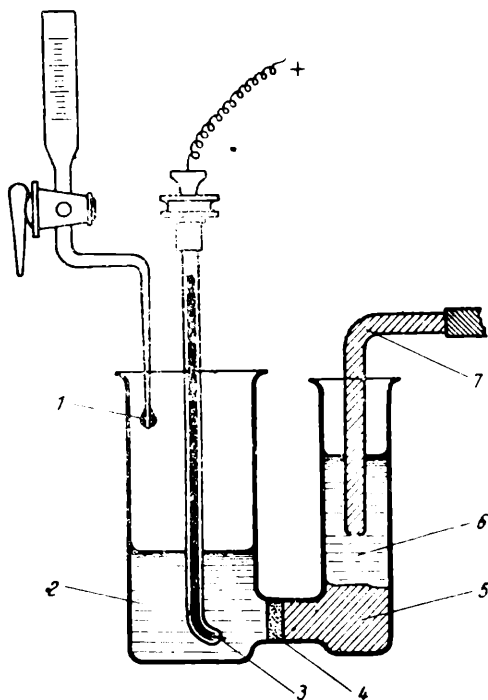


Рис. 1. Сосуд для микротитрования с вращающимся платиновым микроэлектродом:

1 — воск; 2 — титруемый раствор; 3 — платиновый электрод; 4 — стеклянная пористая пластинка; 5 — агар-агар + электролит; 6 — электролит; 7 — агар-агар + KCl

запаянного конца трубка для удобства перемешивания при титровании сгибалась под тупым углом. Внутри стеклянной трубки наливалось немного ртути для осуществления контакта (рис. 1).

Поверхность платинового электрода должна быть блестящей, поэтому для его изготовления применялась

новая проволока. Периодически платиновый электрод протирался кусочком ткани. При очень долгом упо-

трубку, с одного конца которой вплавлялась пластинка из плотной фильтрующей стеклянной массы (рис. 2).

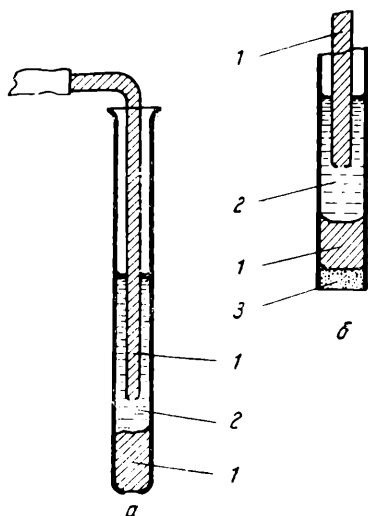


Рис. 2. Солевой ключ с предохранительной трубкой (1 — агар-агар + электродлит, 2 — электродлит, 3 — пористая стеклянная пластинка):

а — с агар-агаровой пробкой;
б — с пористой стеклянной пластинкой

треблении он промывался горячей азотной кислотой.

Сравнительный и индикаторный электроды соединялись через соле-

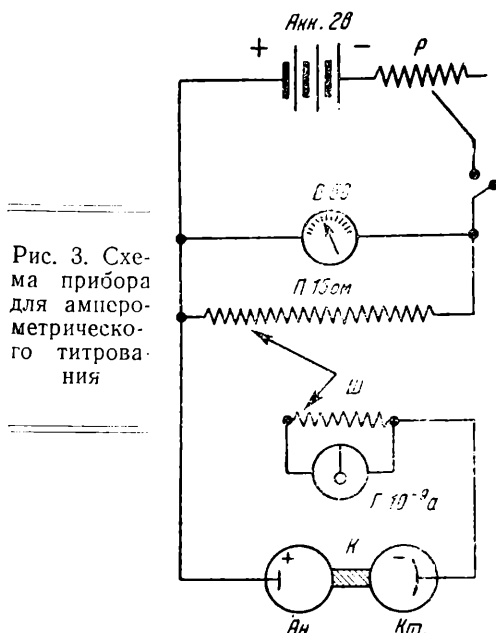
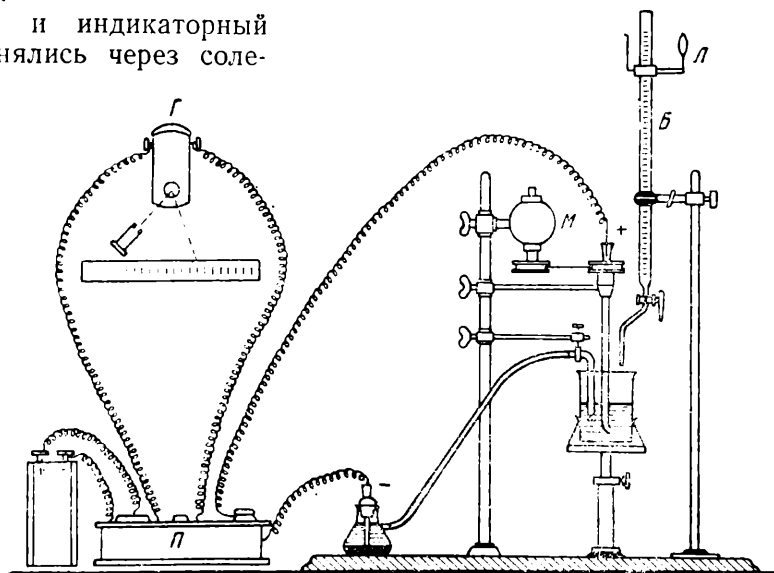


Рис. 3. Схема прибора для амперометрического титрования

В эту трубку наливался насыщенный раствор хлорида калия, который время от времени заменялся свежим. В качестве электрода сравнения применялся каломельный

Рис. 4. Общий вид установки для амперометрического титрования с вращающимся платиновым микроэлектродом



вой ключ, наполненный агар-агаром в насыщенном растворе хлорида калия. При титровании, для предохранения элемента от загрязнения стеклянная трубка с агар-агаром вставлялась в другую стеклянную

электрод с насыщенным раствором хлорида калия.

Применявшаяся схема прибора и установка для титрования показаны на рис. 3 и 4. Измерения тока проводились при помощи визуального по-

лярографа с зеркальным гальванометром чувствительностью $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ а}$. Титрование велось из микробюретки емкостью 10 мл. Точность измерения объема равнялась $\pm 0,002 \text{ мл}$.

Влияние различных факторов на результаты микротитрования

Длина электрода

Одним из главных факторов, влияющих на результаты титрования, является размер электрода. Судя по литературным данным, высота диффузионной волны возрастает с увеличением длины платиновой проволоки электрода [3].

Для выяснения наилучших условий титрования были поставлены опыты по получению кривых сила тока — напряжение и кривых титрования с электродами различной длины. Исследования проводились с раствором соли Мора и бихромата калия в 0,1-н. серной кислоте. Полученные кривые показаны на рис. 5

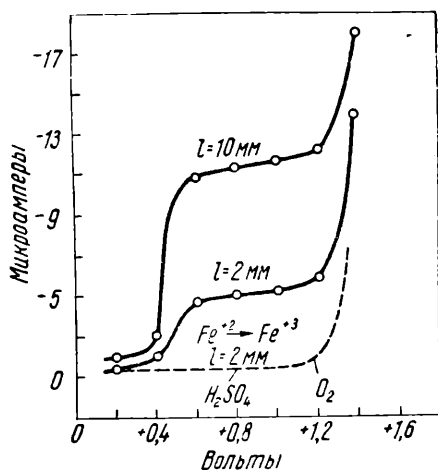


Рис. 5. Зависимость величины диффузионного тока от длины платинового микроэлектрода:

сплошные кривые — 0,0005-н. раствор соли Мора в 0,1-н. H_2SO_4 ; пунктирные — 0,1-н. раствор H_2SO_4

и 6. Как и следовало ожидать, с увеличением длины электрода высота волны диффузионного тока увеличивается. При работе с маленьким электродом (порядка 1—2 мм) высота волны для сильно разбавленных растворов получается небольшой, поэтому эквивалентную точку

определить трудно. В этом случае требовалось значительное увеличение чувствительности гальванометра, что при сильно разбавленных растворах отражалось на характере диффузионной волны. Наилучшие

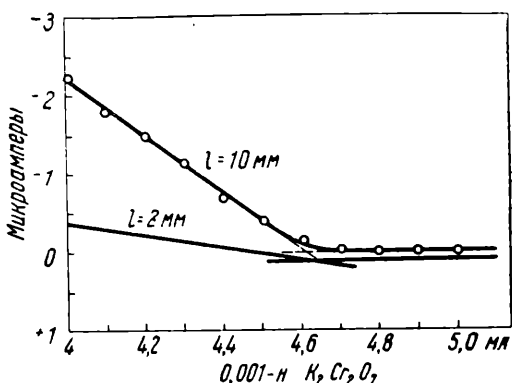


Рис. 6. Амперометрическое титрование 0,001-н. раствора соли Мора в 0,1-н. H_2SO_4

результаты титрования были получены с электродом длиной около 10 мм и диаметром 0,5 мм.

При титровании растворов с высокой концентрацией определяемого иона (порядка 0,002-н.) можно пользоваться более коротким электродом.

Скорость вращения электрода

Влияние скорости вращения электрода на характер кривых и эквивалентную точку было нами изучено при титровании 0,001-н. раствора бихромата калия в 0,1-н. серной кислоте 0,01-н. раствором соли Мора при различных скоростях вращения электрода длиной 10 мм.

Как видно из кривых титрования (рис. 7), изменение скорости вращения от 600 до 900 об/мин не оказывает сколько-нибудь заметного смещения эквивалентной точки, а поэтому нет необходимости применять синхронный мотор, рекомендуемый рядом исследователей. Указанная скорость обеспечивает также хорошее перемешивание жидкости во время титрования.

В тех случаях, когда приходится работать с очень малыми объемами, данный способ перемешивания ста-

новится непригодным, и тогда рекомендуется пользоваться электромагнитной вибрационной мешалкой [4].

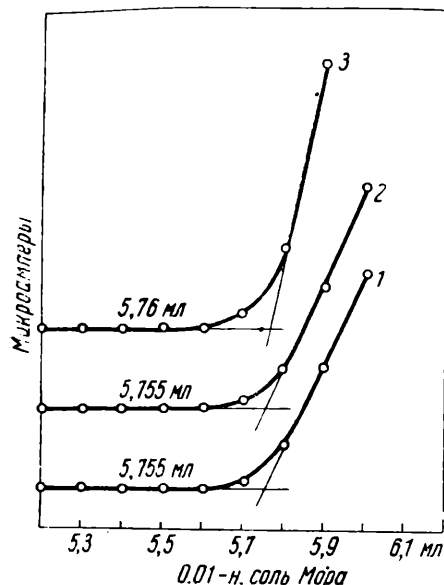


Рис. 7. Влияние скорости вращения электрода на определение эквивалентной точки при титровании 0,001-н. $K_2Cr_2O_7$ 0,01-н. раствором соли Мора: 1 — 900 об/мин, $S = 1/25$; 2 — 600 об/мин, $S = 1/25$; 3 — 900 об/мин, $S = 1/10$

Эффект разбавления

Для уменьшения поправки на разбавление при амперометрическом микротитровании применяются титрованные растворы, в 10–20 раз более концентрированные, чем титруемый. Этот эффект разбавления учитывается внесением поправки по известной формуле

$$i_{\text{корр}} = i_{\text{изм}} \cdot \frac{V + v}{V},$$

где V — исходный объем титрованного раствора, v — объем добавленного раствора.

Серия опытов показала, что если точки ложатся на прямой линии, то нет необходимости вносить поправку на разбавление; в этом случае с изменением концентрации рабочего раствора меняется лишь наклон кривой. Угол между кривой и осью абсцисс будет тем меньше, чем ближе концентрация титрованного раствора к титруемому. На рис. 8 приведена кривая титрования 0,001-н. раствора бихромата калия 0,001-н. раствором

соли Мора. Пунктирная линия соответствует внесению поправки на разбавление.

Таким образом, преимущество титрования более концентрированными

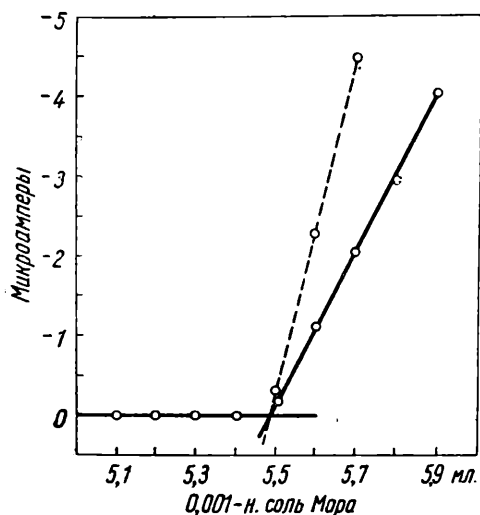


Рис. 8. Амперометрическое титрование 0,001-н. раствора $K_2Cr_2O_7$ в 0,1-н. H_2SO_4 . Пунктирная линия — после внесения поправки на разбавление

растворами заключается в том, что не нужно вносить поправку на изменение силы тока, связанную с разбавлением, и получающийся мень-

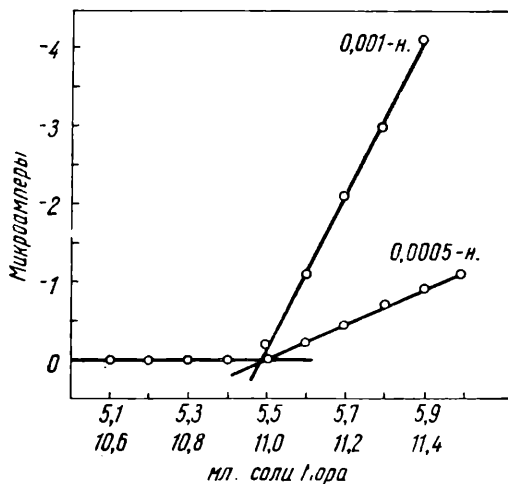


Рис. 9. Зависимость угла наклона кривой от концентрации соли Мора при титровании 0,001-н. раствора $K_2Cr_2O_7$

ший угол наклона кривой дает возможность более точно устанавливать графически эквивалентную точку.

Изменение наклона кривых в зависимости от титрования растворами различной концентрации показано на рис. 9.

Амперометрическое титрование железа, хрома и ванадия

В литературе указывается [5], что вращающийся платиновый микроэлектрод пригоден для установления эквивалентной точки при титровании двухвалентного железа бихроматом калия и обратно.

Наши исследования подтвердили эти данные; кроме того, они показали возможность точного количественного микроопределения ванадия, хрома, церия, марганца и железа в минералах и рудах.

Определения основаны на том, что окислители VO_2^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ce^{4+} и MnO_4^- в кислой среде в определенном интервале накладываемой разности потенциалов не дают электродной реакции. Например, кривая сила тока — напряжение для сернокислого раствора ванадата аммония

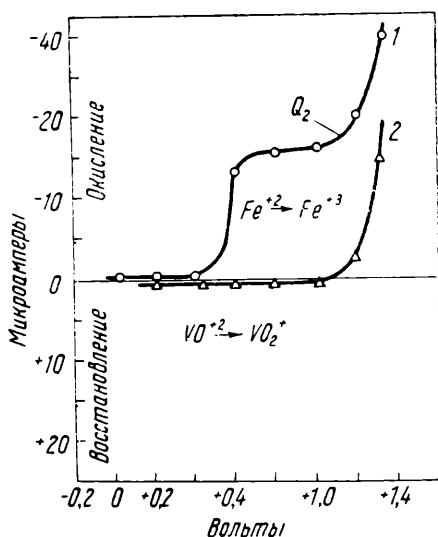


Рис. 10. Кривые зависимости силы тока от напряжения:

1 — 0,00005-н. раствор соли Мора в 0,1-н. H_2SO_4 ; 2 — 0,001-н. раствор NH_4VO_3 в 0,1-н. H_2SO_4

или бихромата калия показывает, что от +0,5 до +1,1 в электродной реакции не наблюдается (рис. 10), в то время как двухвалентное желе-

зо окисляется и дает характерную волну (см. рис. 5 и 10).

Величина диффузионного тока пропорциональна концентрации железа в растворе. Следовательно, если на платиновом микроэлектроде создать разность потенциалов $+0,6 \div +1,0$ в и погрузить его в раствор окислителя, то ток не будет возникать и указатель гальванометра практически будет оставаться на нулевом делении. При добавлении восстановителя (например Fe^{2+}) возникновение тока будет наблюдаться, когда закончится восстановление окислителя и в растворе появится избыток ионов восстановителя.

Выбор необходимого потенциала, при котором затем проводится титрование, основывается на полученных вольтамперных кривых и на установлении пропорциональной зависимости величины диффузионного тока от концентрации окислителя или восстановителя.

Надо сказать, что электродные реакции окисления и восстановления на вращающемся платиновом электроде в анодной области изучены очень мало. Исследование поляризации и деполяризации твердого электрода путем прямой и обратной съемки кривых в ряде случаев не показывает совпадений полярограмм.

Практически было найдено, что для определения ванадия и хрома титрованием солью Мора можно пользоваться напряжением в интервале $+0,6 \div +1,1$ в; для определения церия и марганца около $+1,0$ в. Более высокий потенциал применять нельзя, так как уже при $+1,2 \div +1,4$ в на электроде начинает выделяться кислород (см. рис. 10).

Определение железа

Амперометрическое титрование железа производилось бихроматом калия или ванадатом аммония. Для этой цели применялся раствор соли Мора в 0,1-н. серной кислоте. Стандартный раствор соли Мора устанавливался по точной навеске бихромата калия или ванадата аммония в присутствии индикатора фенилан-

траниловой кислоты, как это было описано нами ранее [6].

Титрование проводилось растворами бихромата калия или ванадата аммония в 0,1-н. серной кислоте, концентрация которых была в 10 раз больше концентрации титруемого раствора.

5—10 мл соли Мора вносили в микрососуд для титрования и в нужном положении помещали платиновый электрод и солевой ключ, соединяющий с насыщенным каломельным электродом; включали постоянный ток от аккумулятора и с помощью птенциометра создавали напряжение $+1,0$ в по отношению к насыщенному каломельному электроду (см. рис. 5); затем включали мотор, вращающий электрод. После этого прибавляли титрованный раствор бихромата калия или ванадата аммония. Если было известно примерное

ний, дающих изменение тока до и после точки эквивалентности. Таким способом были оттитрованы растворы соли Мора различной концентрации (рис. 11).

Так как диффузионный ток пропорционален концентрации, то по мере прибавления окислителя происходит окисление двухвалентного железа и соответственное уменьшение силы тока. В тот момент, когда все железо окислено, ток становится равным нулю. Воспроизводимость нахождения эквивалентной точки хорошая. В табл. 1 и 2 приведены результаты титрования соли Мора бихроматом калия и ванадатом аммония.

Таблица 1

Результаты амперометрического микроопределения железа в соли Мора титрованием бихроматом калия

Нормальность раствора соли Мора	Взято FeO мг	Нормальность раствора $K_2Cr_2O_7$	Найдено FeO мг	Ошибка мг
$1 \cdot 10^{-5}$	0,033	$1 \cdot 10^{-4}$	0,033	0,000
$1 \cdot 10^{-5}$	0,033	$1 \cdot 10^{-4}$	0,033	0,000
$1 \cdot 10^{-5}$	0,033	$1 \cdot 10^{-4}$	0,033	0,000
$1 \cdot 10^{-5}$	0,033	$1 \cdot 10^{-4}$	0,032	-0,001
$1 \cdot 10^{-3}$	3,302	$1 \cdot 10^{-2}$	3,305	+0,003
$1 \cdot 10^{-3}$	3,302	$1 \cdot 10^{-2}$	3,323	+0,021
$1 \cdot 10^{-3}$	3,302	$1 \cdot 10^{-2}$	3,287	-0,015
$1 \cdot 10^{-3}$	3,302	$1 \cdot 10^{-2}$	3,305	+0,003
$1 \cdot 10^{-3}$	3,302	$1 \cdot 10^{-2}$	3,305	+0,003

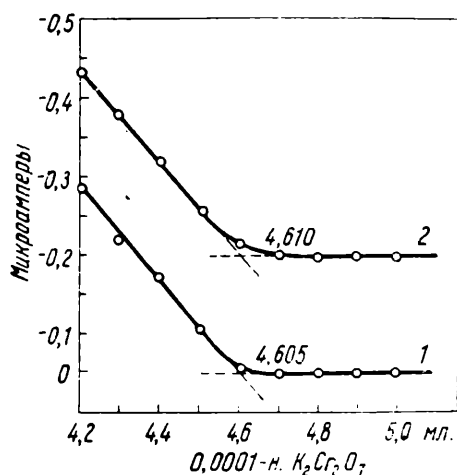


Рис. 11. Амперометрическое титрование 0,00001-н. раствора соли Мора 0,0001-н. раствором $K_2Cr_2O_7$. Кривые 1 и 2 показывают воспроизводимость результатов

содержание железа, то большую часть окислителя прибавляли сначала сразу, а затем вблизи эквивалентной точки по 0,1 мл и записывали показания гальванометра. На миллиметровой бумаге наносили по ординате показания гальванометра, выраженные в микроамперах, а по абсциссе количество миллилитров бихромата калия или ванадата аммония. Точное количество находили в точке пересечения двух ли-

Изменение концентрации серной кислоты при титровании ванадатом аммония не отражается на результатах определения железа (табл. 3).

Метод амперометрического микроопределения железа был нами проверен на образцах минералов и руд и показал хорошие результаты (табл. 4).

Ход анализа заключался в следующем: навеску, взятую на микровесах, сплавляли в маленьком фарфоровом тигле с 0,5 г пиросульфата калия. После обработки сплава водой к раствору, содержащему железо, прибавляли столько серной кис-

Таблица 2

Результаты амперометрического микроопределения железа в соли Мора титрованием ванадатом аммония

Нормальность раствора соли Мора	Взято Fe мг	Нормальность раствора NH_4VO_3	Найдено FeO мг	Ошибка мг
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,162	-0,003
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,165	0,000
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,165	0,000
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,164	-0,001
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,166	+0,001
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,166	+0,001
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,164	-0,001
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,166	+0,001
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,165	0,000
$5 \cdot 10^{-4}$	1,647	$5 \cdot 10^{-3}$	1,632	-0,015
$5 \cdot 10^{-4}$	1,647	$5 \cdot 10^{-3}$	1,618	-0,029
$5 \cdot 10^{-4}$	1,647	$5 \cdot 10^{-3}$	1,611	-0,036
$5 \cdot 10^{-4}$	1,647	$5 \cdot 10^{-3}$	1,654	+0,007
$5 \cdot 10^{-4}$	1,647	$5 \cdot 10^{-3}$	1,618	-0,029

Таблица 3

Результаты амперометрического микроопределения железа в соли Мора титрованием ванадатом аммония при различной концентрации серной кислоты (взято 0,165 мг FeO)

Нормальность H_2SO_4	Найдено FeO мг	Ошибка мг
0,1	0,162	-0,003
0,1	0,165	0,000
0,1	0,165	0,000
1,0	0,164	-0,001
1,0	0,166	+0,001
1,0	0,165	0,000

Таблица 4

Результаты амперометрического микроопределения окиси железа в рудах

Название образца	Навеска мг	Содержание Fe_2O_3 %	Найдено Fe_2O_3 %	Ошибка %
Анортозит	20	5,86	5,83	-0,03
То же	20	5,86	5,78	-0,08
Титаномагнетит	3	76,72	76,73	+0,01
То же	3	76,72	76,39	-0,33
» »	3	76,72	76,52	-0,20

лоты, чтобы кислотность была 2-н. и восстанавливали железо в микро-редукторе металлическим висмутом [6]. Раствор собирали в мерную колбу емкостью 10—25 мл, редуктор промывали 3—4 раза 2-н. серной кислотой и для титрования брали аликвотные части.

Определение хрома

Для изучения амперометрического титрования хрома применялся 0,001-н. раствор бихромата калия в 0,1-н. серной кислоте. Более слабые растворы готовились разбавлением 0,1-н. серной кислотой. Титр раствора соли Мора устанавливался по бихромату калия в присутствии индикатора фенилантраниловой кислоты. Амперометрическое микротитрование проводилось так же, как и при определении железа.

В табл. 5 приведены результаты титрования стандартного раствора бихромата калия.

Таблица 5

Результаты амперометрического микроопределения хрома в растворе бихромата калия титрованием солью Мора

Нормальность раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Взято Cr_2O_3 мг	Нормальность раствора соли Мора	Найдено Cr_2O_3 мг	Ошибка мг
$5 \cdot 10^{-5}$	0,064	$5 \cdot 10^{-4}$	0,064	0,000
$5 \cdot 10^{-5}$	0,064	$5 \cdot 10^{-4}$	0,064	0,000
$5 \cdot 10^{-5}$	0,064	$5 \cdot 10^{-4}$	0,064	0,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,127	$1 \cdot 10^{-3}$	0,127	0,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,127	$1 \cdot 10^{-3}$	0,127	0,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,127	$1 \cdot 10^{-3}$	0,127	0,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,127	$1 \cdot 10^{-3}$	0,127	0,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,127	$1 \cdot 10^{-3}$	0,127	0,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,127	$1 \cdot 10^{-3}$	0,128	+0,001
$1 \cdot 10^{-3}$	1,266	$1 \cdot 10^{-2}$	1,270	+0,004
$1 \cdot 10^{-3}$	1,266	$1 \cdot 10^{-2}$	1,270	+0,004
$1 \cdot 10^{-3}$	1,266	$1 \cdot 10^{-2}$	1,264	-0,002
$1 \cdot 10^{-3}$	1,266	$1 \cdot 10^{-2}$	1,261	-0,005
$1 \cdot 10^{-3}$	1,266	$1 \cdot 10^{-2}$	1,263	-0,003
$1 \cdot 10^{-3}$	1,266	$1 \cdot 10^{-2}$	1,258	-0,008

Большое влияние на точность титрования бихромата калия солью Мора оказывает концентрация кислоты

в растворе. На рис. 12 показаны кривые титрования при различной концентрации серной кислоты. Только в 0,1-н. растворе полученные результаты точно совпадают с обычным

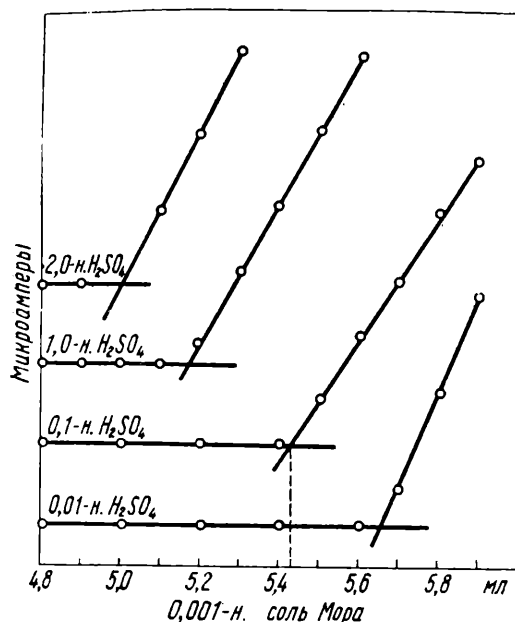


Рис. 12. Кривые амперометрического титрования 0,0001-н. раствора $K_2Cr_2O_7$ при различной концентрации H_2SO_4

титрованием по индикатору фенилантраниловой кислоте. В 0,01-н. растворе серной кислоты результаты были завышенные, а в 1—2-н. — заниженные (табл. 6). Это же отмечается и в работе Г. Бутенко и Г. Беклешовой [2].

Таблица 6

Результаты амперометрического микроопределения хрома в бихромате калия солью Мора при различной концентрации серной кислоты
(взято 0,127 мг Cr_2O_3)

Нормальность H_2SO_4	Найдено Cr_2O_3 мг	Ошибка мг
0,01	0,132	+0,005
0,01	0,132	+0,005
0,1	0,127	0,000
0,1	0,127	0,000
0,1	0,129	+0,002
1,0	0,120	—0,007
1,0	0,120	—0,007
1,0	0,119	—0,008
2,0	0,109	—0,018
2,0	0,115	—0,012
2,0	0,117	—0,010

Для микроопределения хрома в минералах и рудах навеску, в случае большого содержания кремневой кислоты, обрабатывали серной и плавиковой кислотами. Остаток сплавляли с пиросульфатом калия. При малом содержании кремневой кислоты навеску прямо сплавляли с пиросульфатом калия, сплав растворяли в воде и к раствору добавляли столько серной кислоты, чтобы ее концентрация была 0,1-н. К раствору добавляли несколько капель 5%-ного нитрата серебра и 0,2—0,5 г персульфата аммония.

Раствор кипятили до разрушения персульфата аммония, затем часовое стекло и стенки колбы обмывали водой и жидкость кипятили еще 5 мин. Если образец содержал марганец, что видно по окраске, то после охлаждения прибавляли по каплям при помешивании 0,2%-ный раствор нитрата натрия до обесцвечивания (избегая избытка) и тотчас добавляли 0,5 г мочевины. Раствор переносили в мерную колбу, доводили до метки водою, перемешивали и проводили титрование аликвотных частей. Титрование первой аликвотной части позволяет установить нужную чувствительность гальванометра и концентрацию соли Мора. Это предварительное определение необходимо в том случае, когда ничего не известно о содержании хрома в образце.

Ввиду того, что в анализируемом растворе присутствовали ионы серебра, солевой ключ заполняли насыщенным раствором сульфата калия.

В табл. 7 приведены результаты амперометрического определения хрома в различных объектах.

Разложение навески проводилось сплавлением с содой и несколькими крупинками перекиси натрия. В этом случае сплав выщелачивали водой, нейтрализовали серной кислотой, прибавляли необходимый избыток кислоты и перекись разрушали прибавлением по каплям перманганата калия.

Так как ванадий мешает определению хрома, то в случае их сов-

местного присутствия раствор окисляли, как описано выше, и титровали их сумму. Затем определяли ванадий и из количества миллилитров, пошедших на титрование обоих элементов, вычитали число миллилитров соли Мора, пошедшее на определение ванадия, и по разности определяли содержание хрома.

Таблица 7

Результаты амперометрического микроопределения хрома в горных породах

Название образца	Навеска мг	Содержание Cr_2O_3 , %	Найденно Cr_2O_3 , %	Ошибка %
Анортозит	50	0,08	0,09	+0,01
То же	50	0,08	0,08	0,00
Перидотит	5	0,55	0,55	0,00
То же	5	0,55	0,57	+0,02
» »	5	0,55	0,64	+0,09
» »	5	0,55	0,63	+0,08
» »	3	0,55	0,61	+0,06
Титаномагнетит	10	0,57	0,57	0,00*
То же	10	0,57	0,53	-0,04*
Хромит	2	54,61	54,20	-0,41
То же	2	54,61	54,47	-0,14

* По разности.

Хром от ванадия можно отделять также электролизом на микрортутном катоде [7] перед тем, как проводить их амперометрическое определение.

Определение ванадия

Так как содержание ванадия в силикатных минералах и рудах невелико, то представлялось интересным изучить возможность применения метода амперометрического титрования для определения этого элемента.

Аналогично хрому, ванадий может быть определен титрованием солью Мора.

Для проверки точности и чувствительности метода применялся 0,001-н. стандартный раствор ванадата аммония, приготовленный растворением точной навески соли, высушенной при 110° , в 0,1-н. серной кислоте.

Установка тигра соли Мора производилась по этому раствору вана-

дата аммония обычным титрованием в присутствии индикатора фенилантрапиловой кислоты [3] и амперометрически. В табл. 8 приведены результаты титрования.

Таблица 8

Результаты амперометрического микроопределения ванадия в растворе ванадата аммония титрованием солью Мора в 0,1-н. серной кислоте

Нормальность раствора NH_4VO_3	Взято V_2O_5 , мг	Нормальность раствора соли Мора	Найденно V_2O_5 , мг	Ошибка мг
$1 \cdot 10^{-5}$	0,045	$1 \cdot 10^{-4}$	0,045	0,000
$1 \cdot 10^{-5}$	0,045	$1 \cdot 10^{-4}$	0,045	0,000
$1 \cdot 10^{-5}$	0,045	$1 \cdot 10^{-4}$	0,045	0,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,455	$1 \cdot 10^{-3}$	0,453	-0,002
$1 \cdot 10^{-4}$	0,455	$1 \cdot 10^{-3}$	0,456	+0,001
$1 \cdot 10^{-4}$	0,455	$1 \cdot 10^{-3}$	0,455	0,000
$1 \cdot 10^{-3}$	4,547	$1 \cdot 10^{-2}$	4,519	-0,028
$1 \cdot 10^{-3}$	4,547	$1 \cdot 10^{-2}$	4,519	-0,028
$1 \cdot 10^{-3}$	4,547	$1 \cdot 10^{-2}$	4,536	-0,011

При амперометрическом титровании ванадия, в отличие от хрома, кислотность раствора практически не влияет на положение эквивалентной точки. Это может быть иллюстрировано кривыми на рис. 13. Результаты титрования ванадия в растворах, содержащих различную концентрацию серной кислоты, приведены в табл. 9.

Таблица 9

Результаты амперометрического микроопределения ванадия титрованием солью Мора при различной концентрации серной кислоты (взято 0,455 мг V_2O_5)

Нормальность H_2SO_4	Найденно V_2O_5 , мг	Ошибка мг
0,1	0,453	-0,002
1,0	0,456	+0,001
2,0	0,459	+0,004
6,0	0,453	-0,002

Для определения ванадия в различных объектах применялся следующий ход анализа: микронавеску

минерала или руды сплавляли с пиросульфатом калия. При большом содержании кремневой кислоты навеску предварительно обрабатывали

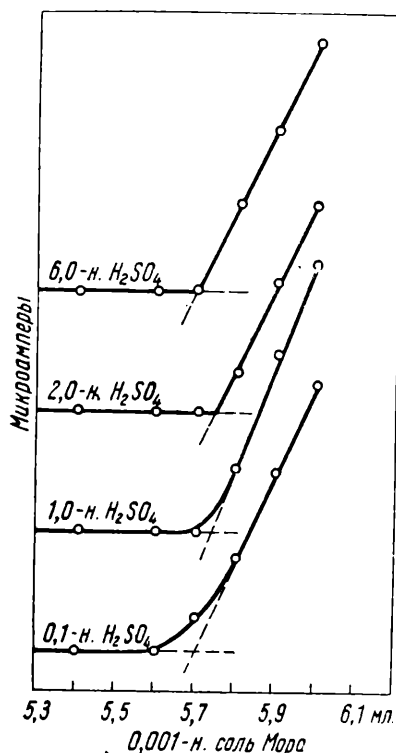


Рис. 13. Кривые амперометрического титрования 0,0001-н. раствора NH_4VO_3 при различной концентрации H_2SO_4

серной и плавиковой кислотами, затем остаток сплавляли с пиросульфатом калия. Сплав переносили в коническую колбу и прибавляли серную кислоту в таком количестве, чтобы ее концентрация находилась в пределах 0,1—0,5-н. Затем ванадий окисляли на холоду избытком перманганата калия до получения слабо розовой окраски, не исчезающей в течение нескольких минут. Избыток введенного перманганата калия разрушали, прибавляя по каплям 0,2%-ный раствор нитрита натрия, и вслед за этим добавляли 0,5 г мочевины и титровали весь раствор. Или же переливали жидкость в мерную колбу, доводили до метки серной кислотой, перемешивали и отбирали для титрования аликвотные части.

Определение ванадия в присутствии хрома проводили следующим путем: вначале оба элемента восстанавливали на холоду солью Мора, затем ванадий окисляли перманганатом калия и заканчивали анализ, как при определении одного ванадия.

В табл. 10 приведены результаты амперометрического определения ванадия в руде.

Таблица 10

Результаты амперометрического определения ванадия в руде

(содержание V_2O_5 0,81%)

Навеска мг	Найдено V_2O_5 %	Расхождение %
20	0,79	—0,02
20	0,81	0,00
12	0,82	+0,01
10	0,82	+0,01
10	0,83	+0,02

Выводы

1. Применение платинового микроэлектрода, который можно поляризовать вплоть до выделения кислорода, позволяет проводить разнообразные объемные микроопределения, основанные на реакциях окисления и восстановления.

2. Показано, что для каждой окислительно-восстановительной системы необходимо определять разность потенциалов, при которой получают полярограммы с хорошо выраженной областью диффузионного тока.

3. Установлено влияние длины платинового электрода, скорости его вращения, а также концентрации серной кислоты на точность и воспроизводимость микроопределения железа, хрома и ванадия.

4. Разработаны быстрые и точные методы амперометрического микроопределения железа, хрома и ванадия в минералах, рудах и горных породах.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Алимарин и Т. Кузнецов, Рефераты докладов на совещании по электрохимическим методам анализа, изд. АН СССР (1950).
2. Г. Бутенко и Г. Беклешова, Заводская лаборатория, XVI, 6, 650 (1950).
3. Е. Скобец, Л. Беренблюм и Н. Атаманенко, Заводская лаборатория, XIV, 2, 131 (1948).
4. Е. Гаррис и Линдсей, Аналист, 76, 647—650 (1951).
5. И. Кольтгоф и Д. Мэй, Индастриэл энд инджиниринг кемистри, Аналитикл Эдишн, 3, 208 (1946).
6. И. Алимарин и Б. Фрид, Заводская лаборатория, IX, 10—12, 1217 (1940).
7. Б. Фрид, Заводская лаборатория, XI, 1, 17 (1945).

Д. П. ЩЕРБОВ

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ТОЧКИ ПРИ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

Метод амперометрического титрования приобретает все более широкое распространение. Однако необходимость строить для каждого отдельного определения графическую зависимость силы тока от объема израсходованного реактива замедляет выполнение массовых анализов. Предлагаемый аналитический метод расчета устраняет это неудобство и обеспечивает большую точность.

Если производят титрование «при возрастающей силе тока», т. е. в процессе титрования малый начальный ток сохраняет до эквивалентной точки постоянное значение, а затем начинает возрастать, то расчетный график имеет вид, подобный изображенному на рис. 1. По такому графику на пересечении ветвей 1 и 2 находят эквивалентную точку титрования 3.

Предлагаемый нами метод расчета основан на следующем: пусть n_0 — показание гальванометра перед началом титрования, n — показание гальванометра после введения A_n мл реактива. При нескольких последующих приливаниях по a мл реактива, соответствующие показания гальванометра — $n_1, n_2, \dots, n_k$.

Очевидно, что расход реактива x , соответствующий эквивалентной точке, равен всему объему его A , израсходованному до конца титрования, минус избыточный объем B ,

прилитый после достижения эквивалентной точки:

$$x = A - B.$$

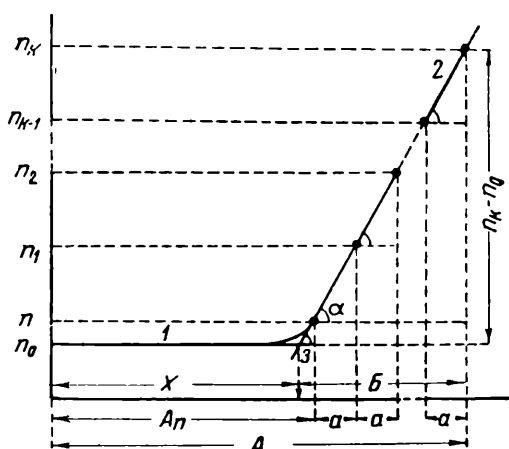


Рис. 1. Расчет эквивалентной точки для титрования «при возрастающей силе тока»; определение по восходящей ветви кривой

По рис. 1 последовательно найдем:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{n_1 - n}{a} = \frac{n_2 - n}{2a} = \dots = \frac{n_k - n}{ka};$$

$$B = \frac{n_k - n_0}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{(n_k - n_0) ka}{n_k - n},$$

откуда

$$x = A - \frac{ka(n_k - n_0)}{n_k - n}. \quad (1)$$

Для получения правильных результатов необходимо, чтобы используемая для расчета часть ветви 2 была прямолинейной. Поэтому пос-

ле первого увеличения силы тока до показания гальванометра n следует прибавлять несколько раз по a мл титрующего реактива и использовать для дальнейшего расчета тот участок ветви, в котором разность последующих показаний гальванометра сохраняет постоянное значение, т. е. $n_1 - n = n_2 - n_1$ и т. д.

Пример такой записи результатов при выполнении амперометрического титрования представлен в табл. 1.

Таблица 1

Пример записи результатов при выполнении амперометрического титрования

Отсчет по шкале		Равность показаний гальванометра	Данные, взятые для расчета
бюретки	гальванометра		
0	2,0	—	$n_0 = 2,0$
0,50	2,0	—	
1,00	2,0	—	
1,50	2,0	—	$a = 0,25$ мл
2,00	3,0	1,0	
2,25	4,0	1,0	
2,50	6,0	2,0	$n = 6,0$
2,75	8,5	2,5	
3,00	11,0	2,5	
3,25	13,5	2,5	
3,50	16,0	2,5	$k = 6$
3,75	18,5	2,5	
4,00	21,0	2,5	$n_0 = 21,0$
4,25	23,0	2,0	
4,50	24,0	1,0	$A = 4,00$ мл

Подставляя данные табл. 1 в введенную формулу, получаем $x = 2,10$ мл.

При использовании прямолинейного участка ветви 2 можно ограничиться при расчете одной разностью показаний гальванометра — до и после приливания некоторого объема титрующего реактива. В этом случае:

$$x = A - \frac{a'(n' - n_0)}{n' - n}. \quad (2)$$

Здесь a' — объем титрующего реактива, соответствующий некоторым двум точкам прямолинейного участка восходящей ветви 2 и прибавляемый для расчета эквивалентной точки; n' — отклонение гальвано-

метра после прибавления объема реактива a' .

При расчете x по формуле (2) по данным табл. 1 целесообразно для упрощения принять для a' объем в 1 мл (например между 2,50 и 3,50 мл). Тогда $A = 3,50$ мл, $a' = 1,00$ мл, $n' = 16,0$, $n = 6,0$, $n_0 = 2,0$; откуда $x = 2,10$ мл.

В табл. 2 приведено сопоставление результатов графического и аналитического расчета эквивалентной точки при определении цинка в рудах амперометрическим титрованием ферроцианидом по методу О. А. Сонгиной, А. П. Войлошниковой и М. Т. Козловского¹.

Таблица 2

Результаты расчета эквивалентной точки при амперометрическом полумикротитровании цинка 0,0153-м. раствором ферроцианида (в мл)

Метод расчета		Метод расчета	
графический	аналитический	графический	аналитический
1,15	1,13	1,90	1,92
1,15	1,17	2,10	2,10
1,50	1,50	2,90	2,87
1,55	1,48	3,15	3,10
1,60	1,62	4,60	4,62
1,65	1,61	6,45	6,50

Из данных табл. 2 видно, что вследствие погрешности построений расчет графическим методом выполнен с точностью до 0,05 мл (все результаты оканчиваются на ноль или 5). Аналитический же метод свободен от этого ограничения и позволяет рассчитывать эквивалентный объем с большей точностью.

Аналогичная формула может быть использована и в том случае, когда ведут титрование «при убывающей силе тока», т. е. когда первоначальный, более или менее значительный ток убывает в процессе титрования до эквивалентной точки, после чего сохраняет некоторое постоянное малое значение n_0 (рис. 2).

¹ О. А. Сонгина, А. П. Войлошникова и М. Т. Козловский, Заводская лаборатория, XVII, 1, 3 (1951).

процента определяемого вещества или находится с ними в простом отношении³. Такие именно растворы

³ Л. Гамильтон и С. Симпсон, Вычисления по количественному химическому анализу, 106, ГХТИ (1932).

были использованы при получении данных табл. 2 и 3: 1 мл 0,0153-м. раствора ферроцианида соответствовал 2 мг цинка, а 1 мл 0,0093-н. раствора иодида калия — 1 мг серебра.

К. Е. КЛЕЙНЕР и Л. В. МАРКОВА

МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИТИЗОНА КАК ИНДИКАТОРА

(Институт общей и неорганической химии Академии наук УССР)

Меркуриметрический метод определения хлоридов¹, основанный на применении нитропруссиды натрия в качестве индикатора, подвергался проработке и усовершенствованию рядом исследователей. Были предложены и другие индикаторы, в частности, дифенилкарбазон и дифенилкарбазид². Последние работы³ свидетельствуют, что меркуриметрическое определение хлоридов в присутствии дифенилкарбазида или дифенилкарбазона не свободно от ряда существенных недостатков; с этими соединениями реагируют не только ионы двухвалентной ртути, но и многие другие вещества. Чувствительность определения понижается в присутствии значительных количеств нитратов, фосфатов, сульфатов и фторидов.

Мы применили в качестве индикатора дитизон (дифенилтиокарбазон), являющийся более чувствительным реактивом на ионы двухвалентной ртути, чем дифенилкарбазид или дифенилкарбазон.

Как известно, дитизон реагирует со многими металлами, однако, по-

скольку со ртутью реакция начинается уже в сильно кислой среде (при $\text{pH} < 1$), мешающими могут оказаться только ионы платины, палладия, золота, ртути, серебра⁴, а также меди и висмута, если концентрации последних относительно велики. Соли меди мешают также своей окраской. Если перечисленные металлы находятся в анализируемом объекте в качестве примеси, их можно перед титрованием удалить, например экстрагированием раствором дитизона в органическом растворителе. Так как эта операция очень проста, то, применяя дитизон, повидимому, можно производить прямое определение хлоридов в присутствии почти всех металлов. Мешать реакции, как и при других индикаторах, могут бромиды, роданиды, иодиды и другие соединения, реагирующие с ионами двухвалентной ртути.

При титровании хлоридов в присутствии небольшого объема (0,2—0,3 мл) раствора дитизона в хлороформе или четыреххлористом углеороде окончание реакции между ионами хлора и ртути должно регистрироваться чрезвычайно отчетливо — ясным переходом зеленого цвета дитизона в капле в янтарный цвет дитизоната ртути или в смешанный цвет дитизона и дитизоната. Однако чувствительность реакции между дитизоном и ионами ртути в этих условиях настолько вели-

¹ Е. Фоточек, Хемисхе Цайтунг, 42, 257, 271, 317 (1918).

² И. В. Дубский и И. Тртилек, Микрохеми, XII, 316 (1932—1933); XV, 302 (1934); Цайтшифт фюр аналитисхе хеми, 93, 345 (1933).

³ Л. Н. Лапья и В. И. Мороз, Заводская лаборатория, IX, 11—12, 1247, (1940).

Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаева, Заводская лаборатория, XII, 2, 161 (1946).

Франк Е. Кларк, Аналитикл Кемистри, 22, 4, 553 (1950).

⁴ Заводская лаборатория № 11 — 1952 г.

⁴ Для реакции с дитизоном достаточна концентрация ионов серебра, соответствующая растворимости AgCl .

ка, что дитизонат образуется и экстрагируется уже в начале тигрования после прибавления 0,5—0,7 мл раствора азотнокислой ртути. Следовательно, в присутствии несмешивающегося с водой растворителя, экстрагирующего из раствора ртуть в виде дитизоната, титрование невозможно. Поскольку дитизон почти не растворим в воде и кислых водных растворах, следовало применить растворитель, смешивающийся с водой, например этиловый спирт. Хотя растворимость дитизона в 96%-ном этиловом спирте составляет 0,02—0,03%, однако количество его, содержащееся в 3—5 каплях этого раствора, уже достаточно для наблюдения ясной перемены окраски в эквивалентной точке при титровании раствора хлорида в объеме 25 мл.

Почти насыщенный раствор дитизона в 96%-ном этиловом спирте окрашен в синезеленый цвет. При введении 3—5 капель этого раствора в водные или в водноспиртовые растворы, не содержащие металлов, реагирующих с дитизоном, жидкости окрашиваются в желтый цвет. В присутствии свободных ионов двухвалентной ртути желтая окраска переходит в розовую. Эта перемена окраски регистрируется вполне отчетливо. Поэтому все описанные ниже опыты были проведены в присутствии 3—5 капель почти насыщенного спиртового раствора дитизона при объеме титруемого раствора от нескольких до 25 мл.

Для очистки дитизон был растворен в четыреххлористом углеороде и обработан примерно 0,03—0,05-н. раствором аммиака. Щелочной раствор дитизона после трехкратной обработки хлороформом был нейтрализован 0,1-н. серной кислотой. Выделившийся при этом в виде твердой фазы реактив был отфильтрован, промыт водой и высушен между листками беззольной фильтровальной бумаги. Из очищенного препарата был приготовлен насыщенный раствор в 96%-ном этиловом спирте; раствор годен для употребления до тех пор, пока он сохраняет синезеленую окраску (несколь-

ко суток). Его следует хранить в склянке из темного стекла.

Уже первые опыты показали, что титрование нужно проводить в присутствии этилового спирта и что на точность определения большое влияние оказывает кислотность среды.

При титровании нейтральных 0,01-н. растворов хлористого калия кислым (3 мл концентрированной кислоты в литре) 0,01-н. раствором азотнокислой ртути, при содержании в пробе от 1,77 до 7,09 мг Cl^- , ошибка определения доходит до $\pm 4\%$. При титровании 0,001-н. растворов, содержащих до 0,5 мг Cl^- в пробе, 0,001-н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ошибка достигает $\pm 10\%$.

Если в растворы хлористого калия ввести спирт, то ошибка определения значительно уменьшается. Рядом опытов было установлено, что оптимальным соотношением спирта и воды является 1:1. Дальнейшее увеличение содержания спирта приводит лишь к незначительному снижению ошибки. При титровании 0,01-н. растворов в присутствии спирта были получены очень точные результаты, в то время как при титровании 0,001-н. растворов ошибка все же доходила до 5%.

Для проверки влияния кислотности были поставлены опыты в присутствии буферных смесей с pH от 3 до 8. Эти опыты (табл. 1) показали, что кислотность имеет решающее значение.

Таблица 1
Влияние кислотности на определение хлоридов

Величина pH буферной смеси	Количество оттитрованного хлорида, %	
	в 0,01-н. растворах	в 0,001-н. растворах
—	100	95
3	98	98
4	50	30
5	4	9
7	1,5	6
8	—	4

Таким образом, чем выше кислотность, тем полнее оттитровывается хлорид. Поэтому была поставлена

серия опытов с 0,01; 0,001 и 0,0001-н. растворами KCl и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, которые содержали азотную кислоту в 0,1-н. концентрации. Объемы титруемых растворов были от 1 до 20 мл; для каждой пробы было проведено по 10 параллельных определений; результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние концентрации растворов на определение хлоридов

Содержание Cl^- в пробе мг	Найдено, Cl^- мг	Количество титрований
0,018	0,018; 0,019	8 и 2
0,036	0,035; 0,036	4 и 6
0,071	0,071; 0,073	7 и 3
0,177	0,172; 0,175; 0,177; 0,180	1; 1; 7 и 1
1,77	1,73; 1,76; 1,77	1; 1 и 8
3,55	3,55	10
7,09	7,08; 7,09	1 и 9

Такие же результаты были получены и при титровании еще более кислых растворов (1-н. HNO_3). Растворы, содержащие 0,02—0,5 мг Cl^- следует титровать 0,0001—0,001-н. растворами $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Поправку на индикатор вводить не нужно.

Для проверки определения хлоридов в различных веществах этим методом был проведен анализ водопроводной воды, снега, азотнокислого натрия, соды, металлического алюминия и цинка на содержание хлоридов.

Алюминий и цинк были выбраны как представители металлов, не реагирующих (Al) и реагирующих (Zn) с дитизоном.

Водопроводная и снеговая вода была подкислена, а азотнокислый натрий и сода растворены в азотной кислоте; алюминий и цинк — в серной кислоте. Концентрация кислоты во всех растворах была не меньше 0,1-н.

Параллельно с дитизоновым методом концентрация хлоридов была определена титрованием по Фольгарду и нефелометрически. Алюминий и цинк не содержали хлоридов, поэтому в пробы был добавлен хлористый калий. Воду, растворы азотнокислого натрия и соды титровали

0,0001-н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, а растворы алюминия и цинка — 0,001-н. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Определение хлоридов в различных материалах

Анализируемый объект	Найдено Cl^-		
	по Фольгарду	нефелометрически	с дитизоном
Водопроводная вода	7,33 мг/л	7 мг/л	7,49 мг/л
Снеговая вода	—	0,66 мг/л	0,63 мг/л
Азотнокислый натрий	—	0,001%	0,001%
Сода	—	0,002%	0,002%
Алюминий	введено 0,18 мг	—	0,18 мг
Цинк	введено 0,18 мг	—	0,18 мг

Метод дает точные результаты при определении хлоридов в широком диапазоне концентраций и при минимальном содержании в пробе 0,02 мг ионов хлора.

Ход анализа

Вещество переводят в раствор и подкисляют азотной или серной кислотой до 0,1—0,5-н. концентрации. К части раствора или, если его мало, ко всему раствору прибавляют каплю раствора дитизона в четыреххлористом углеводе⁵ и энергично встряхивают. Если в пробе присутствуют мешающие определению металлы (Pt, Pd, Au, Hg, Ag, высокие концентрации Cu и Bi), то цвет капли раствора дитизона изменится. В этом случае раствор, подлежащий титрованию, нужно перелить в делительную воронку и обработать отдельными порциями раствора дитизона в четыреххлористом углеводе до тех пор, пока зеленый цвет последней порции раствора дитизона не перестанет изменяться. После этого обрабатывают раствор одной порцией чистого четыреххлористого углевода, удаляют последний, жидкость переливают в коническую колбочку и кипятят в течение 2—3 мин. для удаления остатков четыреххлористого углевода. Если проба с дитизоном показала отсутствие мешающих металлов, то операцию очистки опускают. Прибавляют к холодной жидкости равный объем этилового спирта и 3—5 капель спиртового раствора дитизона, после чего титруют 0,01 или 0,0001-н. кислым (0,1-н. по HNO_3) раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до перехода желтого цвета жидкости в розовый.

⁵ 1,5—3 мг дитизона в 100 мл CCl_4 или хлороформа.

Ф. Н. КЕЛЬМАН

ПРЯМОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНОГО АНГИДРИДА В СМЕСЯХ С СЕРНИСТЫМ ГАЗОМ И ВОЗДУХОМ

(Научный институт по удобрениям и инсектофунгицидам)

Определение серного ангидрида в присутствии сернистого газа

Описанные в литературе методы определения серного ангидрида в присутствии сернистого сводятся к суммарному их определению, а затем к разделению и определению SO_2 и нахождению содержания SO_3 по разности.

При работе методом эвакуированных и опрокинутых колб, методом поглощения газов щелочью [1] и рядом других сернистый ангидрид в процессе анализа частично окисляется до серного. Это особенно сказывается на результатах анализа, когда в газах, наряду со значительными количествами SO_2 , присутствуют малые количества SO_3 .

Ниже приведена табл. 1, заимствованная из работы Рабовского и Шапошниковой, подтверждающая явление окисления SO_2 до SO_3 в процессе анализа. Опыты проводились в отсутствие SO_3 методом опрокинутых колб.

Таблица 1

Определение SO_2 методом опрокинутых колб

Удвоенное количество 0,1-н. раствора йода, пошедшее на титрование, мл	Количество 0,1-н. NaOH, пошедшее на титрование мл	Разность мл
26,40	26,70	+0,30
33,40	33,80	+0,40
13,76	14,15	+0,39
16,10	16,58	+0,48
25,14	25,56	+0,42

Результаты показывают, что избыточное количество кислоты образовалось за счет окисления SO_2 в процессе анализа. Ряд других методов, как например метод с применением «отрицательных» катализаторов для SO_2 (метола, параамидо-

фенолсульфата и др.) [2, 3], иодометрический и иодатный методы дают искажение результатов за счет осмолемости катализаторов, улетучивания йода и других причин. Другие методы непригодны для производственного контроля вследствие сложности, громоздкости и необходимости в специальных установках.

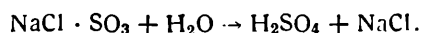
Разработанный в НИУИФ метод прямого определения SO_3 исключает вышеуказанные недостатки. Метод отличается простотой выполнения, применением недефицитных реактивов и быстротой, близкой к экспрессности.

В основу метода положено взаимодействие сухих компонентов SO_3 и NaCl при комнатной температуре с образованием хлорсульфоната натрия [4]:



Газы, содержащие SO_2 и SO_3 , пропускают через слой сухой поваренной соли, при этом во взаимодействие с хлористым натрием вступает только SO_3 .

Содержимое поглотительного сосуда растворяют в воде, при этом происходит реакция гидролиза:



Образовавшуюся серную кислоту титруют раствором едкой щелочи.

Перед нами стояла задача нахождения оптимальных условий, обеспечивающих полноту поглощения SO_3 сухим хлористым натрием, применительно к определению SO_3 в газах цехов контактной серной кислоты.

Лабораторными опытами установлено, что при содержании в газах десятых долей SO_2 и сотых долей SO_3 , для обеспечения полноты поглощения SO_3 необходимы следующие условия: тонина помола хлористого натрия ниже 1 мм, скорость отбора проб до 500 мл/мин, коли-

чество пропущенного газа до 20 л; количество хлористого натрия 5—8 г при диаметре поглотительного сосуда 15—20 мм.

Подбирая конструкцию поглотительного сосуда, мы остановились на вертикально расположенном сосуде со слегка гофрированными стенками и шариком, служащим затвором для соли.

Во избежание проскока газа сквозь слой соли, рекомендуется при загрузке уплотнять соль стеклянной палочкой и подавать газ только через верхнее отверстие поглотительного сосуда. Рекомендуется также применять два последовательно соединенных поглотительных сосуда.

Применяемая поваренная соль должна быть высушена при 105°. Результаты опытов по сравнению разработанного метода с существующими приведены в табл. 2. Опыты проводились в отсутствие SO_2 , об отрицательном влиянии которого в ранее описанных методах анализа указывалось выше.

Таблица 2

Результаты определения серного ангидрида различными методами

Найдено SO_2 различными методами, %				
поглощение в NaCl	поглощение в ватном тампоне	эвакуированная колба с водой	ватный тампон с метолом	эвакуированная колба с $\text{KJ}_2 + \text{KI}$
0,066	0,065	0,064	0,092	—
0,101	0,101	—	0,124	0,365

Как и следовало ожидать, в отсутствие SO_2 результаты определения серного ангидрида по методу эвакуированных колб и с ватными тампонами совпадают с результатами определений с применением хлористого натрия. Расхождение между разработанным методом и методом, применяющим метол в качестве антикатализатора, объясняется затруднением фиксации изменения окраски индикатора при титровании, вследствие осмолемости метола. Естественным является и расхождение

результатов с иодатным методом, вследствие частичного улетучивания иода в процессе анализа.

Анализ газов контактных цехов

Анализ отходящих газов моногидратных абсорберов

Процент абсорбции рассчитывают на основании данных содержания серного ангидрида в газах до и после абсорбера.

В случае отклонений технологического режима при подаче на орошение моногидрата серной кислоты концентрации ниже 98,3% или вследствие других причин над моногидратом могут присутствовать пары воды, которые, соединяясь с серным ангидридом, дают туман серной кислоты, выбрасываемый в атмосферу. Таким образом, для определения процента абсорбции нужно знать не только потери серы в виде SO_3 , но и в виде тумана серной кислоты.

На основании проведенных лабораторных опытов и литературных данных установлено, что туманообразная серная кислота может быть определена наряду с серным ангидридом методом поглощения сухой поваренной солью, без каких-либо изменений. Здесь, очевидно, имеет место простое улавливание тумана путем фильтрации сквозь плотный слой поваренной соли, аналогичное улавливанию тумана путем фильтрации через пористую перегородку.

Разработанный метод проверен на заводском газе и внедрен на ряде заводов.

Анализ печного газа

В состав печного газа входят серный ангидрид (в десятых долях процента) и 6—8% сернистого ангидрида.

Проверка метода в заводских условиях показала полную возможность применения его для анализа печного газа. Анализ сводится к определению SO_3 поглощением сухой поваренной солью и к одновременному определению SO_2 путем

улавливания выходящего из сосуда с хлористым натрием остаточного газа раствором 3%-ной перекиси водорода с последующим титрованием едкой щелочью.

Анализ газа между абсорберами

Содержание серного ангидрида в газах после олеумного абсорбера значительно выше, чем в печных газах и в газах, отходящих из моногидратного абсорбера, и колеблется от 2 до 5% SO_3 в зависимости от работы олеумного абсорбера.

Проверка возможности применения метода для анализа газа между абсорберами показала, что SO_3 полностью улавливается поваренной солью при соблюдении следующих условий: скорость отбора проб 50—60 мл/мин, количество газа для анализа 1—2 л, остальные условия указаны выше.

В табл. 3 приведены опыты по проверке воспроизводимости результатов двух параллельных определений процента абсорбции в олеумном абсорбере. Отбор проб производился в одной точке двумя заборными трубочками.

Таблица 3

Проверка воспроизводимости результатов определения абсорбции в двух параллельных определениях

% SO_3 перед олеумным абсорбером		% SO_3 после олеумного абсорбера		% абсорбции	
1	2	1	2	1	2
4,32	4,32	2,26	2,25	47,67	47,92
5,70	5,70	3,09	3,08	45,78	45,96
4,82	4,82	2,56	2,56	46,89	46,89
5,74	5,74	2,97	2,99	48,26	47,90
5,25	5,25	3,04	3,14	42,00	40,24

Выводы

1. Разработан новый метод прямого определения серного ангидрида и туманообразной серной кислоты поглощением сухой поваренной солью.

2. Метод может быть использован для контроля газовой смеси в различных точках контактных цехов, а именно: газов, отходящих после моногидратного абсорбера, печных газов и газов между абсорберами. Разработанный метод внедрен на ряде заводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малин, Технология серной кислоты и серы, ч. II, стр. 387—389 (1937).
2. Зильберман и Иванов, Журнал прикладной химии, 4 (1940).
3. Контроль производства серной кислоты, Труды НИИУИФ, стр. 58 (1942).
4. Хиксон и Тенни, Индастриэл энд инжиниринг кемистри, 33, № 12 (1941).

А. И. ЧЕРКЕСОВ и Л. М. КУЛЬБЕРГ

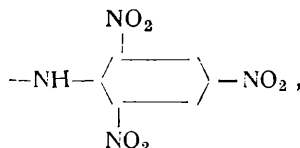
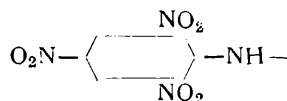
КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ КАЛИЯ
С ГЕКСАНИТРОГИДРАЗОВЕНЗОЛОМ

(Саратовский государственный университет)

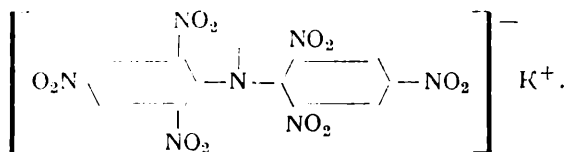
Общепринятым и наиболее распространенным методом определения следов калия является дипикриламиновый метод, впервые предложенный Н. С. Полуэктовым [1] и явившийся предметом многочисленных исследований. Этим методом можно определять от 10 γ калия и выше в присутствии магния и умеренных количеств натрия и кальция. Барий мешает определению калия, так как он заметно соосаждается с дипикрилатом калия. Большинство авторов указывают, что точная работа возможна только при охлаждении до нуля, однако в некоторых статьях указывается на возможность проведения определения и при комнатной температуре.

Применимость дипикриламина в качестве аналитического реактива на калий связана с тем, что в его молекуле одновременно есть и подвижный водород и нитрогруппа. Последнее обстоятельство обуславливает способность реактива к образованию нерастворимой калиевой соли. Окраска этой соли значительно глубже и интенсивнее окраски реактива, что объясняется способностью дипикриламина образовывать гексанитродифенилазениат-ион. Таким образом, калиевой соли дипикриламина должно быть приписано строение:

лентных координационно ненасыщенных атома азота, более глубоко и интенсивно окрашены, чем азениевые соли с одним таким азотным атомом [2]. Поэтому следовало предположить, что соединение типа

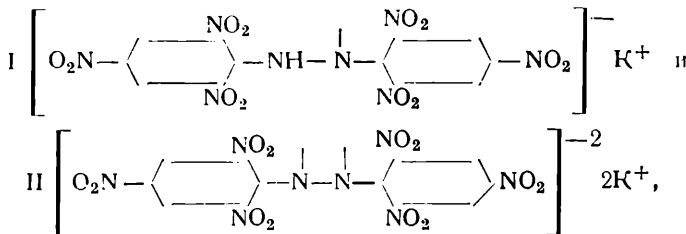


полностью сохраняя способность дипикриламина к образованию нерастворимых калиевых солей, должно в иоидном состоянии быть значительно более глубоко и интенсивно окрашено и, следовательно, оказаться более совершенным реактивом



Из формулы очевидно, что интенсивная окраска этого соединения связана с влиянием большого числа сильных негатив-

на калий. Действительно, гексанитрогидразобензол образует два типа калиевых солей:



рующих ауксохромов, оказывающих bathochrome, auxochrome и ionogenic действие.

Растворы дипикрилатов калия окрашены в розово-оранжевый цвет. Из химии красителей известно, что азениевые соли, содержащие в своем составе два трех-

соответственно окрашенных в растворах в красный и синий цвет; причем молярные коэффициенты экстинкции обоих соединений значительно выше, чем та же величина для дипикрилатов калия.

Настоящая работа посвящена применению гексанитрогидразобензола в качестве

реактива для колориметрического определения следов калия.

Гексанитрогидразобензол представляет собой светложелтый кристаллический порошок, не растворимый в воде. Он хорошо растворим в спирте, уксусноэтиловом эфире и ацетоне с образованием красных жидкостей, менее растворим в бензоле, толуоле, ксилоле, хлороформе и лигроице; растворы эти окрашены в желтый цвет. Спиртовой и ацетоновый растворы при подщелачивании становятся сначала кроваво-красными, а при дальнейшем прибавлении щелочей — индиго-синими.

При взаимодействии спиртовых растворов реактива с водными растворами солей различных металлов (10 мг/мл) в большинстве случаев никаких изменений не происходит; только в присутствии Tl^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Ag^+ и NH_4^+ происходит образование почти черного осадка соответствующих солей.

Гексанитрогидразобензол обладает свойством довольно сильной двухосновной кислоты.

Для определения констант диссоциации нами были измерены рН растворов гексанитрогидразобензола и его монокалиевой соли в 21%-ном спирте. Для $2 \cdot 10^{-4}$ молярной концентрации значения рН были найдены соответственно 3,70 и 4,37.

Расчет производился решением системы двух уравнений [3], — одного, связывающего константу диссоциации и рН раствора, и второго, связывающего рН раствора кислотой соли с константой диссоциации¹ кислоты:

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 \cdot K_1 - [H^+] (K_1 \cdot C - K_1 \cdot K_2) = 2K_1 \cdot K_2 \cdot C$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C}{K_1 + C}}$$

В результате были получены следующие данные: $K_1 = 4,1 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 9,6 \cdot 10^{-6}$.

Монокалиевая и моонатриевая соли гексанитрогидразобензола получают при взаимодействии слабых или нейтральных растворов хлоридов калия и натрия со спиртовым раствором реактива. Монокалиевая соль, в отличие от моонатриевой, значительно хуже растворима в воде.

Нами были определены колориметрическим методом растворимости указанных солей и рассчитаны их молярные растворимости и произведения растворимости.

При этом получены следующие результаты: для монокалиевой соли молярная растворимость $2,05 \cdot 10^{-5}$ молей на литр и $PR = 4,2 \cdot 10^{-10}$ при 20° ; для моонатриевой соли молярная растворимость²

$2,26 \cdot 10^{-3}$ молей на литр и $PR = 5,1 \cdot 10^{-6}$ при той же температуре.

Разница в произведении растворимости примерно в 10 000 раз дает возможность определить калий в присутствии значительных количеств натрия.

Растворимость дипикриламната калия несколько ниже, чем растворимость монокалиевой соли гексанитрогидразобензола. Однако эксперимент показывает, что гексанитрогидразобензол осаждает меньшие количества калия, чем дипикриламин. Но это противоречие является лишь кажущимся, так как в отличие от гексанитрогидразобензола дипикриламином осаждают калий в щелочной среде, а по нашим наблюдениям в указанных условиях растворимость дипикриламната калия сильно возрастает. Так, например, в 0,3-н. содовом растворе растворимость дипикриламната калия в 20 раз больше растворимости в воде. Следовательно, произведение растворимости, вычисленное, исходя из растворимости дипикриламната калия в воде, не может служить достаточной характеристикой растворимости этого вещества в условиях определения калия.

Как монокалиевая, так и дикалиевая соль гексанитрогидразобензола хорошо растворима в спирте и ацетоне. Монокалиевая соль образует очень стабильные пересыщенные водные растворы, которые приходят в равновесное состояние или при очень длительном стоянии, или при энергичном встряхивании с новой порцией сухой монокалиевой соли. Так, если растворимость монокалиевой соли соответ-

ствует 10,13 мг/л, то концентрация пересыщенного раствора отвечает 56,5 мг/л.

Дикалиевая и динатриевая соли растворимы значительно лучше и образуются обычно в щелочных растворах. Так, $2 \cdot 10^{-4}$ -м. раствор монокалиевой соли имеет рН = 4,37, а раствор дикалиевой соли той же концентрации рН = 8,33.

Интенсивность окраски монокалиевой и дикалиевой соли, а также дипикриламната калия сильно зависит от природы растворителей; причем интенсивность возрастает от воды через спирт к ацетону.

На рис. 1 представлены кривые светопоглощения растворов равной концентрации моно- и дикалиевых солей гексанитрогидразобензола в сравнении с кривой для дипикриламната калия.

В табл. 1 представлены величины молярных коэффициентов экстинкции для тех же веществ, определенные нами в трех растворителях; во всех случаях молярные коэффициенты светопоглощения моно-, а особенно дикалиевой соли гексанитрогидразобензола больше, чем для дипикриламната калия.

Особенно большим молярным коэффициентом экстинкции обладает ацетоновый раствор дикалиевой соли гексанитрогидразобензола. Следует однако отметить, что

¹ В данном случае пользование уравнениями с учетом ионной силы раствора нецелесообразно, так как рабочие концентрации малы (меньше 10^{-3}) и таким образом существенных поправок не будет.

² По литературным данным растворимость дипикриламната калия в воде равна 0,88 мг/л, что соответствует $PR = 2 \cdot 10^{-12}$.

Таблица 1

Молярные коэффициенты экстинкции при $\lambda_{\text{макс}}$

Вещество	Вода	Спирт	Ацетон
Дипикриламионат калия	$2,00 \cdot 10^4$	$2,20 \cdot 10^4$	$2,96 \cdot 10^4$
Монокалийная соль гексанитрогидразобензола	$2,76 \cdot 10^4$	$2,86 \cdot 10^4$	$3,55 \cdot 10^4$
Дикалийная соль гексанитрогидразобензола	$4,89 \cdot 10^4$	$5,00 \cdot 10^4$	$6,38 \cdot 10^4$

при определении не менее 5γ калия нет необходимости работать с дикалийной солью. Лишь при ультрамикрориметрических определениях калия, как это будет показано нами позже, следует вести колориметрирование именно растворов дикалийной соли.

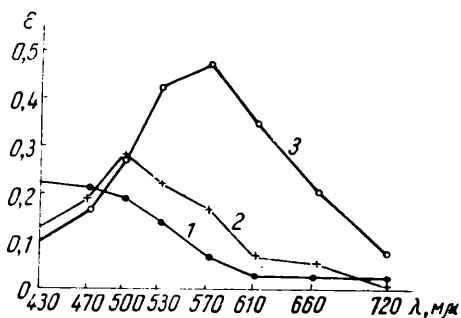


Рис. 1. Светопоглощение раствора дипикриламината калия (1) моно- и дикалийной соли гексанитрогидразобензола (2 и 3)

Определение калия

Возможность колориметрического определения калия с помощью гексанитрогидразобензола изучалась нами прежде всего на растворах химически чистого хлористого калия. При этом было установлено, что осаждение следует проводить в слабо кислых растворах (при $\text{pH} = 4,5-6$). Из всех испытанных нами растворов осадителя (спиртовый раствор гексанитрогидразобензола, водные растворы магниевой его соли, динатриевой соли, моносодиевой соли и т. д.) наиболее пригодной оказалась моносодиевая соль, так как ее применение обеспечивает нужное значение pH для осаждения монокалийной соли.

Под влиянием насыщенного при комнатной температуре раствора моносодиевой соли калий количественно осаждается через 30—60 мин., в зависимости от его концентрации

в виде монокалийной соли гексанитрогидразобензола.

Из рис. 2 видно, что при большой концентрации ($80 \gamma/\text{мл}$) ионов ка-

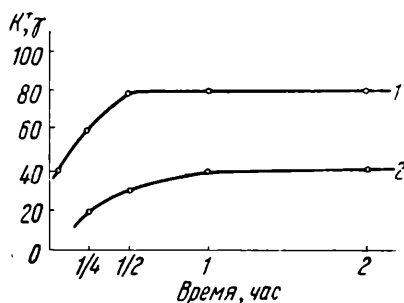


Рис. 2. Кинетика осаждения монокалийной соли гексанитрогидразобензола:

1 — для $80 \gamma \text{K}^+$; 2 — для $40 \gamma \text{K}^+$

лия, полное осаждение наступает уже через 30 мин., а при меньшей концентрации ($40 \gamma/\text{мл}$) — через 60 мин. На этом основании был разработан следующий метод определения калия в чистых растворах.

В центрифужную пробирку помещают 1 мл испытуемого раствора, прибавляют 3 мл насыщенного при комнатной температуре раствора моносодиевой соли, энергично перемешивают и оставляют на час; затем центрифугируют в течение 2—3 мин., центрифугат удаляют возможно полнее и осадок на холоду растворяют в 20 мл спирта.

Калиброванной пипеткой берут 2 мл полученного раствора, помещают в мерную колбу на 10 мл, доводят водой до метки, хорошо перемешивают и помещают в кювету ступенчатого фотометра с $d = 0,5 \text{ см}$ и фотометрируют со светофильтром S50, применяя в качестве компенсационной жидкости воду.

Расчет ведут по калибровочной кривой (рис. 3) или же по формуле:

$$C = 285,7 \cdot E - 11,4.$$

полученной обработкой экспериментальных данных методом избранных точек (C — концентрация калия в $\gamma/\text{мл}$, E — наблюдаемая величина светопоглощения).

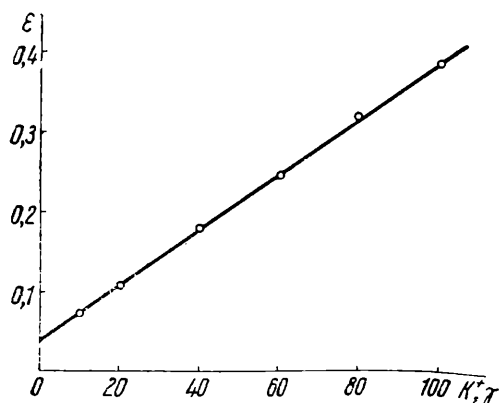


Рис. 3. Расчетная кривая для колориметрического определения калия с гексанитрогидразобензолом

В табл. 2 представлены некоторые данные, иллюстрирующие точность определения калия. При содержании калия, меньших чем $10 \gamma/\text{мл}$, необходимо исследуемый раствор выпаривать досуха, аналогично тому, как это делается при определении калия в питьевой воде (см. ниже).

Таблица 2

Точность определения калия

Взято калия γ	Найлено калия γ	Средняя ошибка γ
10	7; 9	-2
20	20; 18	-1
60	60; 62	+1
80	83; 80	+1,5
100	103; 103	+3

Для выяснения поведения иона натрия в условиях определения калия были проведены специальные наблюдения. Установлено, что при наличии в растворе до $400 \gamma/\text{мл}$ на-

трия на протяжении часа никакого осадка не выпадает; начиная с $500 \gamma/\text{мл}$ натрия, выпавший осадок уже соответствует 3γ калия, а в присутствии $1 \text{ мг}/\text{мл}$ натрия выделяющийся осадок соответствует 29γ калия. В соответствии с этим количество натрия, не превышающее 400γ в 1 мл , не оказывает никакого заметного влияния на точность определения калия. В присутствии больших количеств натрия в методике следует внести изменения.

По нашим наблюдениям, выпадающая монокалиевая соль полностью растворяется в насыщенном растворе монокалиевой соли, причем калиевая соль в этих условиях даже при многократном промывании не растворяется. Опыты показывают, что таким путем еще 10γ калия могут быть определены с удовлетворительной степенью точности в присутствии 50 мг натрия.

Следует отметить, что в данном случае полнота осаждения калия достигается значительно быстрее, как это видно из рис. 4. Однако, мы

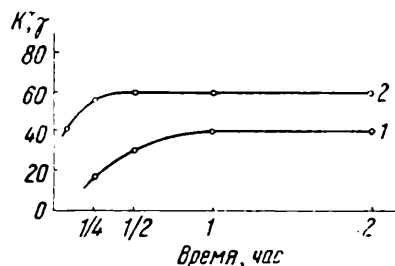


Рис. 4. Кинетика осаждения монокалиевой соли гексанитрогидразобензола в присутствии солей натрия:

1 — для $40 \gamma \text{ K}^+$; 2 — для $60 \gamma \text{ K}^+$ в присутствии 10 мг Na^+

рекомендуем для достижения равновесия все же выдерживать осадок перед центрифугированием в течение часа, время от времени перемешивая его. В табл. 3 приведены данные, показывающие возможность определения калия в присутствии натрия.

На основании всего сказанного можно рекомендовать следующую методику определения калия в присутствии больших количеств натрия: 1 мл нейтрального анализируемого раствора осаждают реактивом, как

указано выше. После центрифугирования и удаления центрифугата к осадку прибавляют 3 мл насыщенного раствора калиевой соли гексаниитрогидразобензола, перемешивают и сейчас же центрифугируют; жидкость сливают и повторяют промывание еще 4—7 раз, выдерживая в последующих случаях взмученный осадок 3—5 мин. перед центрифугированием. Практически промывание ведут до тех пор, пока окраска центрифугата визуально не станет почти такой же, как и окраска промывной жидкости. Полученный таким образом осадок обрабатывают и колориметрируют.

Таблица 3
Определение калия в присутствии натрия

Содержание калия γ	Содержание натрия мг	Найденно калия γ
20	10	18
20	50	23
30	50	32
40	10	43
50	10	49
60	10	62
60	25	60; 62
60	50	58

Указанный метод еще позволяет определять 0,01% калия в натриевой соли.

Исследования показали, что довольно значительные количества Li, Ca, Sr, Ba и Mg определению калия не мешают. Однако следует отметить, что в присутствии больших количеств двухвалентных ионов растворимость калиевой соли возрастает и чувствительность метода снижается до 20 γ калия. В табл. 4 приведены соответствующие данные.

Из числа других ионов на точность определения калия не влияют небольшие количества железа, алюминия и меди; присутствие одного из указанных ионов в количестве 10 мг препятствует определению. Присутствие кобальта, никеля, марганца и цинка в количестве 10 мг не сказывается на точности определения.

Разработанная методика была применена для определения калия в соляных рассолах.

Таблица 4

Влияние посторонних ионов на результаты определения калия

Взято калия, γ	Прибавлено	Найденно калия, γ	Ошибка γ
60	40 мг Ca	60	0
60	87 мг Sr	58	—2
60	70 мг Ba	63	+3
60	30 мг Mg	58	—2
60	25 мг Li	60	0
60	10 мг Co	58	—2
60	10 мг Ni	60	0
60	10 мг Mn	62	+2
60	10 мг Zn	66	+6
20	40 мг Ca+5 мг Na	22	+2
20	87 мг Sr+5 мг Na	20	0
20	70 мг Ba+5 мг Na	23	+3
20	30 мг Mg+5 мг Na	20	0
20	25 мг Li	22	+2
100	40 мг Ca	100	0
100	87 мг Sr	96	—4
100	70 мг Ba	100	0
100	30 мг Mg	98	—2

Методика была следующей: взвешивают на аналитических весах 1 мл рассола и количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл в зависимости от ожидаемого содержания калия. Объем жидкости доводят до метки, перемешивают, 1 мл полученного раствора обрабатывают, как указано выше; при этом в некоторых случаях раствор после прибавления реактива приобретает сине-фиолетовую окраску, указывающую на повышенную щелочность. В этом случае прибавляют капилляром по каплям при перемешивании 0,3—0,5%-ный раствор уксусной кислоты до перехода окраски в кроваво-красную (излишек уксусной кислоты вреден). Если содержание натрия в рассоле не превышает 2—3%, то промывание осадка насыщенным раствором калиевой соли излишне. В табл. 5 приведены данные по определению калия в рапах соляных озер в сравнении с данными, полученными весовым кобальтнитритным методом [4].

Для определения калия в водопроводной или природной воде последняя должна быть предварительно упарена³.

Отобранное количество исследуемой воды упаривают до объема 3—5 мл, фильтруют через маленький беззольный фильтр от выпавших гидроокисей металлов, промывают горячей водой и доводят объем

³ Гораздо быстрее, удобнее и точнее концентрировать катионы воды катионитовым методом Ред.

жидкости до 10 мл. Затем 1 мл полученного раствора помещают в платиновый, кварцевый или хороший фарфоровый тигель и выпаривают на водяной бане до суха; после охлаждения прибавляют в тигель 1 мл реактивного раствора, перемешивают и прибавляют осторожно разбавленную уксусную кислоту до возникновения кроваво-красной окраски. Снова тщательно перемешивают в течение 3—5 мин., затем жидкость количественно переносят в центрифужную пробирку и оставляют на 1 час. При этом часть выпавшего осадка может остаться в тигле. После центрифугирования и удаления центрифугата осадки в тигле и в пробирке растворяют в спирте. Соединенные спиртовые растворы доливают спиртом до объема 20 мл; 2 мл полученного раствора разбавляют водой до 10 мл и колориметрируют.

Таблица 5

Определение калия в рапе

№ рапы	Состав рапы %	Найденно калия, %		Расхождение, %
		кобальтит- ритным методом	колоримет- рическим методом	
540	Mg—8,19 Na—0,86	0,407	0,396; 0,384	0,011; 0,023
422	Mg—6,44 Na—1,30	0,242	0,240; 0,241	0,002; 0,001
1455	Mg—4,00 Na—3,20	0,116	0,121; 0,122 0,118; 0,119	0,005; 0,006 0,002; 0,003
698	Mg—2,53 Na—5,20	0,154	0,140	0,014
510	Mg—9,50 Na—0,013	0,104	0,109	0,005

Для проверки точности метода к заранее проанализированной воде прибавлялось определенное количество калия и вода снова анализировалась.

При содержании 25 γ калия было найдено 23, 26, 26 и 25 γ.

Синтез гексанитрогидразобензола и его моноватриевой соли [5]

0,65 г сернокислого гидразина растворяют при нагревании в минимальном количестве воды и прибавляют к нему раствор 0,55 г КОН в 1—2 мл воды. К хорошо перемешанной жидкости прибавляют 6—8 мл спирта и отфильтровывают выпавший сульфат калия. К фильтрату прибавляют сначала кипящий раствор 2,4 г пикрихлорида в спирте и сейчас же раствор 1,4 г ацетата калия в небольшом

количестве воды. Через 15—20 мин. отсасывают выделившуюся монокалийевую соль, промывают водой до исчезновения желтой окраски фильтрата. Часть полученных почти черных с металлическим блеском кристаллов монокалийевой соли высушивают на воздухе и в дальнейшем применяют для приготовления промывной жидкости. Другую часть осадка смешивают в фарфоровой чашке с 80%-ной уксусной кислотой до мелкораздробленного кашеобразного состояния, прибавляют несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты и при непрерывном перемешивании нагревают на песчаной бане. Нагревание прекращают после исчезновения всех черных точек монокалийевой соли; при этом выделившийся гексанитрогидразобензол оседает на дно в виде однородной желтой массы; после разбавления водой продукт отсасывают и промывают водой до исчезновения кислой реакции. Реактив достаточно чист для дальнейшей работы; при перекристаллизации из кислоты он имеет температуру плавления 201—202° (при более сильном нагревании взрывает).

Гексанитрогидразобензол может быть регенерирован из центрифугатов, полученных при определении калия, и других остатков соответствующих солей. Для этого их подкисляют соляной кислотой, слегка подогревают, отфильтровывают и хорошо промывают продукт водой.

Для получения реактива — моноватриевой соли гексанитрогидразобензола 2,27 г гексанитрогидразобензола смешивают с 0,27 г безводной соды, прибавляют столько воды, чтобы всё при нагревании растворилось, после охлаждения по каплям прибавляют разбавленной уксусной кислоты до приобретения раствором кроваво-красной окраски; тотчас начинает выпадать моноватриевая соль. Смесь охлаждают ледяной водой, отсасывают и промывают 2—3 раза небольшими порциями ледяной воды.

Для приготовления осаждающего раствора дистиллированную воду насыщают при комнатной температуре моноватриевой солью, периодически энергично встряхивая, оставляют затем на 2—3 часа и отфильтровывают через складчатый фильтр.

Раствор годен для работы в течение пяти суток. Из неиспользованного раствора может быть регенерирован гексанитрогидразобензол, как описано выше.

Для приготовления промывной жидкости монокалийевую соль гексанитрогидразобензола энергично взбалтывают в течение 30—40 мин. с дистиллированной водой при комнатной температуре; еще через 30 мин. отфильтровывают нерастворившуюся монокалийевую соль. Промывная жидкость устойчива 5—8 суток.

Выводы

1. Предложен новый реактив — гексанитрогидразобензол для колориметрического определения следов калия.

2. Определены константы ионизации гексанитрогидразобензола: $K_1 = 4,1 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 9,6 \cdot 10^{-6}$.

3. Определены молярные растворимости монокалийевой и мононатриевой солей гексанитрогидразобензола, которые соответственно равны $2,05 \cdot 10^{-5}$ и $2,26 \cdot 10^{-3}$ м/л при

20°; измерены молярные экстинкции моно- и дикалийевой солей в трех растворителях: воде, спирте и ацетоне.

4. Разработана методика колориметрического определения калия и применена к анализу рапы и питьевой воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Полуэктов, Калий, 10, 44 (1933).
2. Вицингер, Органические красители, ОНТИ, Химтеорет, Ленинград, (1936).
3. Кольтгоф и Стенгер, Объемный анализ, т. I, Госхимиздат, стр. 26, 34 (1950).
4. Методы анализа рассолов и солей, Госхимиздат, вып. XXII, стр. 61 (1950).
5. Берихте, 39, 4384 (1905).

Д. Н. ВАСКЕВИЧ и Ц. А. ГОЛЬДИНА

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ α - И β - НАФТОЛОВ

(Всесоюзный научно-исследовательский институт охраны труда ВЦСПС)

В техническом анализе для определения нафтолов применяют либо иодометрическое титрование, либо титрование с внешним индикатором, основанное на реакции азосочетания [1]. Описаны также косвенные методы, заключающиеся в измерении количества азота, выделяющегося при разложении избытка диазосоставляющей в реакции азосочетания [2]. Перечисленные методы мало пригодны для определения небольших количеств нафтолов, здесь целесообразно использовать колориметрические способы, позволяющие определять сотые и тысячные доли миллиграмма с необходимой точностью. Подробная сводка качественных реакций нафтолов приведена в литературе [3].

Определение α -нафтола

Для определения α -нафтола нами было использовано образование окрашенного продукта при взаимодействии его с феррицианидом калия. В зависимости от количества α -нафтола окраска меняется от черно-фиолетовой до желто-коричневой. По литературным данным [4],

чувствительность реакции составляет 1 : 50 000. С феррицианидом калия β -нафтол дает оранжево-красную окраску; чувствительность реакции на β -нафтол в 5 раз меньше и составляет 1 : 10 000. Это обстоятельство и было использовано нами для определения α -нафтола в присутствии β -нафтола.

Ход анализа

Сливают спиртовой раствор α -нафтола с 1%-ным раствором феррицианида калия в 10%-ном растворе аммиака. Для получения более интенсивной окраски следует к раствору α -нафтола прибавлять аммиачный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$. В зависимости от количества α -нафтола цвет жидкости меняется от желто-зеленого до желто-коричневого. Реакцию выполняют в объеме 4 мл. Для приготовления стандартной серии следует использовать раствор α -нафтола в 50%-ном спирте, содержащий 0,1 мг/мл нафтола. К необходимому количеству его прибавляют 50%-ную водно-спиртовую смесь до общего объема 3,7 мл. После перемешивания во все пробирки стандартной серии прибавляют по 0,3 мл 1%-ного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ в 10%-ном растворе аммиака. Стандартная серия должна содержать следующие количества миллиграммов α -нафтола в объеме 4 мл: 0; 0,005; 0,010; 0,015; 0,02; 0,030; 0,040; 0,050 и 0,060.

Определение можно вести также с помощью фотоколориметра; для этого мы определили поглощение света в зависимости от концентрации раствора. Определение велось на одноплечем фотоколориметре системы С. А. Стрелкова с синим светофильтром № 5. На рис. 1 приведена

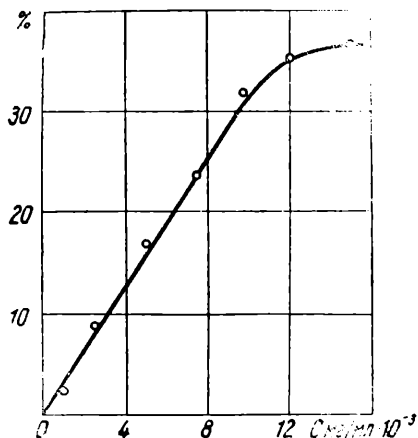


Рис. 1. Поглощение света растворами α -нафтола

полученная кривая. Окраска раствора появляется сразу и сохраняется без изменения в течение нескольких часов.

В производственных условиях при получении α -нафтола в нем может присутствовать в качестве примеси некоторое количество β -нафтола. Поэтому были поставлены опыты по определению α -нафтола в присутствии β -нафтола; результаты этих опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Определение α -нафтола в присутствии β -нафтола

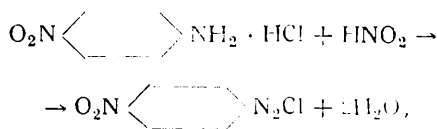
Взято α -нафтола мг	Найдено α -нафтола в присутствии различных количества β -нафтола мг		
	в присутствии 10% β -нафтола	в присутствии 20% β -нафтола	в присутствии 50% β -нафтола
0,005	0,005	0,005	0,005 и 0,005
0,01	0,01	—	0,01
0,02	0,015	0,02 и 0,018	0,02
0,03	0,03 и 0,027	0,03	0,03
0,04	0,04	—	0,04
0,05	0,05	0,05	0,06

Таким образом, присутствие β -нафтола в количестве до 50% не мешает определять α -нафтол с точностью, обычной для метода визуальной колориметрии.

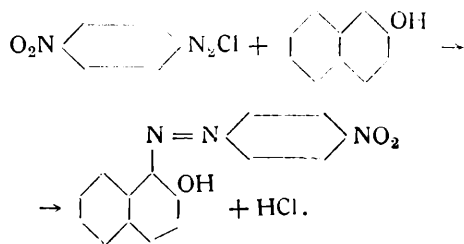
Определение β -нафтола

Определение β -нафтола основано на образовании красителя оранжево-красного цвета в результате реакции азосочетания β -нафтола с диазотированным паранитроанилином. Реакция протекает в две стадии:

а) диазотирование паранитроанилина



б) азосочетание



Обе фазы протекают в разных условиях. Первая проходит в кислой среде при охлаждении; в конечном растворе должен быть только небольшой избыток азотистой кислоты. Вторую стадию следует проводить в щелочной или близкой к нейтральной среде и при комнатной температуре.

В результате ряда опытов мы остановились на следующем выполнении указанных реакций:

Реакция диазотирования. К охлажденному до нуля 0,2%-ному раствору паранитроанилина в 5%-ной соляной кислоте прибавляют при встряхивании по каплям 0,2%-ный водный раствор нитрита натрия. Конец диазотирования определяют по обесцвечиванию желтого раствора паранитроанилина. Полноту диазотирования проверяют по появлению черносинего пятна на иодокрахмальной бумаге через 5 мин. после сливания растворов. Полученный раствор разбавляют в 10 раз водой и в таком виде употребляют для реакции азосочетания. Раствор сохраняют

в снегу, периодически проверяя полноту диазотирования, и в случае необходимости добавляя несколько капель раствора нитрита натрия.

Реакция азосочетания. Для создания щелочной среды, необходимой при азосочетании, берут 1%-ный раствор едкого натра; для сохранения постоянства pH вводят в качестве буферного раствора ацетат натрия в виде 1%-ного водного раствора; значение pH среды в этом случае получается от 7 до 8.

Для приготовления стандартной серии в ряд пробирок помещают последовательно 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5 и 2,0 мл раствора β -нафтола в 50%-ном спирте, содержащего 0,01 мг β -нафтола в 1 мл. Одну пробирку оставляют с холостым раствором. Затем во все пробирки прибавляют по 0,3 мл 1%-ного раствора ацетата натрия, по 0,2 мл 1%-ного раствора едкого натра и доводят 50%-ным спиртом объем жидкости до 2,5 мл. После перемешивания содержимого пробирок в каждую из них вводят по 2,5 мл описанного выше раствора паранитрофенилдиазония и снова перемешивают. В полученной стандартной серии содержатся следующие количества β -нафтола: 0; 0,001; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,015 и 0,020 мг в 5 мл раствора. Порядок прибавления реактивов должен быть такой, как указан выше.

Определение можно вести также с помощью фотоколориметра; мы пользовались одноплечим колориметром С. А. Стрелкова с синим светофильтром № 5. Результаты параллельных опытов приведены на рис. 2.

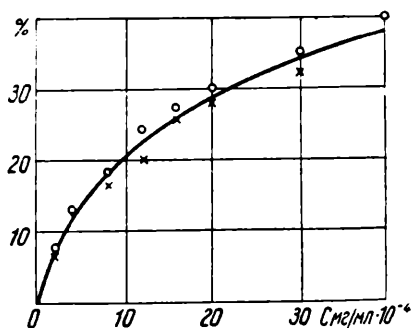


Рис. 2. Поглощение света растворами β -нафтола

Окраска в стандартной серии появляется сразу и не меняется, по крайней мере, в течение 8 час.

В процессе производства на отдельных операциях в β -нафтоле может содержаться небольшое количество α -нафтола. Мы поставили опыты по определению β -нафтола в присутствии α -нафтола; результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2
Определение β -нафтола в присутствии α -нафтола

Взято β -нафтола мг	Найдено β -нафтола в присутствии различных количеств α -нафтола мг		
	в присутствии 5% α -нафтола	в присутствии 10% α -нафтола	в присутствии 20% α -нафтола
0,001	0,001	0,001	0,001
0,002	0,002	0,002	0,0025
0,004	0,0045	0,0045	0,005 и 0,0055
0,006	0,006	0,006 и 0,007	0,008
0,008	0,0085	0,011	—
0,010	0,010	0,014	0,014
0,015	0,018	—	—

На основании приведенных данных можно считать, что при наличии в смеси 5% α -нафтола можно определять β -нафтол с удовлетворительной точностью до 0,010 мг; при 10% α -нафтола — до 0,006 мг и при 20% α -нафтола — ниже 0,004 мг. При больших количествах α -нафтола определяется сумма обоих нафтолов.

Нами были также проанализированы несколько образцов β -нафтола, содержащих до 14% примесей, главным образом неорганических соединений. Сравнение велось, как и в предыдущем случае, по стандартной серии из чистого β -нафтола. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3
Анализ технических образцов β -нафтола

Образец № 1		Образец № 2	
взято мг	найденно мг	взято мг	найденно мг
0,001	0,001	0,001	0,001
0,002	0,002	0,002	0,002
0,004	0,005	0,006	0,008
0,006	0,006	0,008	0,008
0,010	0,009	0,008	0,008
0,015	0,015	0,010	0,010

Из приведенных данных видно, что технический β -нафтол можно анализировать с точностью, обычной для визуальной колориметрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Ластовский, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 176, 198, 272 (1949).
2. Ф. Гассер, Острайхские хемише цайтунг, 51, 10, 206 (1950).
3. Я. Б. Ашкинази, Исходные материалы в производстве искусственных смол, стр. 175, Госхимиздат, (1938).
4. Ж. Кандуссио, Хемикер цайтунг, 24, 28, 299 (1900).

А. С. ЖИТКОВА, А. И. БУЛЫЧЕВА и П. А. МЕЛЬНИКОВА

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СУЛЕМЫ И РТУТИ В ВОЗДУХЕ

(Всесоюзный научно-исследовательский институт охраны труда)

В сельском хозяйстве для протравки семян применяется гранозан, т. е. этилмеркурхлорид в смеси с гальком. Как сильный антисептик этилмеркурхлорид применяют также для предохранения от разрушения строительных материалов, тканей и т. п.

В процессе синтеза этого вещества в воздух рабочего помещения могут поступать пары ртути, самого продукта этилмеркурхлорида, диэтилртути и сулемы.

При количественном определении ртутноорганических соединений их обычно [1] предварительно разрушают окислением, а затем ведут определение по иону ртути. Этилмеркурхлорид может быть непосредственно определен по хлор-иону титриметрически с азотнокислым серебром или колориметрически с дифенилкарбазидом. Однако эти методы мало чувствительны. Возможно также вести определение ртутноорганических соединений по прописи, данной Кузятиной [2] для определения паров ртути в воздухе. В этом случае разложение ртутноорганических соединений производят серно-кислым раствором перманганата, а определение иона ртути ведут с ди-тизоном.

В наших опытах для разрушения ртутноорганических соединений был применен раствор иода в 3%-ном растворе иодистого калия, с последующим определением по иону ртути.

Раздельное определение всех перечисленных веществ представляется возможным лишь в ходе отбора проб, при применении для каждого вещества специфического поглотительного раствора.

Отбор проб проводился во всех случаях одинаково: воздух со скоростью около 30 л/час протягивался через поглотители Зайцева с 4 мл соответствующего поглотительного раствора.

После проведения ряда опытов для поглощения диэтилртути из воздуха был выбран 0,1-н. раствор иода в 3%-ном КЖ. Отметив лучшую поглощаемость этилмеркурхлорида по сравнению с диэтилртутью в растворах иода, мы уменьшили концентрацию иода в поглотительном растворе до 0,00005-н. в 3%-ном КЖ. В таком растворе диэтилртуть совершенно не поглощалась, а этилмеркурхлорид полностью задерживался в первых двух поглотителях (табл. 1).

В слабых растворах иода ртутноорганическая связь этилмеркурхлорида не разрушается, поэтому перед определением на 1 мл пробы и раствора шкалы следует вносить по 0,1 мл 0,1-н. раствора иода в 3%-ном КЖ и затем спустя 15 мин. добавить реактивный раствор. Ион ртути определялся по методу Полежаева [1], основанному на образовании окрашенной взвеси или осадка двойной соли иодистой меди и ртути $\text{Cu}_2\text{I}_2\cdot\text{HgJ}_2$. Для получения осадка

нами применен раствор, содержащий в 45 мл 10 мл 7%-ного раствора хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 35 мл 2,5-н. раствора сульфата натрия. На каждый миллилитр испытуемого раствора вносили по 0,7 мл реактивного раствора. В диапазоне от 0,0001 и до 0,001 мг ртути получалась четкая шкала в объеме от 1 до 4 мл. Объем растворов шкалы доводили до объема проб поглотительным раствором; реактивный раствор вносился одновременно в пробирки шкалы и в пробирки с пробами.

Таблица 1

Определение паров этилмеркурхлорида в воздухе при поглощении их 0,00005-н. раствором иода в 3%-ном КJ

Найдено ртути, мг			
в поглотителе I	в поглотителе II	в поглотителе III	всего в пробе
0,0020	0,0004	0	0,0024
0,0032	0	0	0,0032
0,0040	0	0	0,0040
0,0036	0,0004	0	0,0040
0,0008	0	0	0,0008
0,0030	0,0002	0	0,0032
0,0080	0	0	0,0080
0,0060	0,0024	0	0,0084

В дальнейшем мы убедились, что ртуть в большинстве случаев также задерживается уже первым поглотителем с 0,00005-н. раствором иода в 3%-ном КJ. Таким образом в этом же растворе оказалось возможным вести и определение ртути; при этом цвет осадков получается более ярким.

По литературным данным [3] известно, что сулема хорошо задерживается водою. Действительно, в наших опытах сулема полностью поглощалась водою уже в первом поглотителе Зайцева. Определение велось по Полежаеву, после прибавления 0,1-н. раствора иода, как это указывалось выше.

Таким образом были найдены методы определения диэтилртути, этилмеркурхлорида, ртути и сулемы.

Для отдельного определения паров диэтилртути и ртути воздух следует протянуть через два поглотителя, содержащие 0,00005-н. раствор иода в 3%-ном КJ, и через три поглотителя с 0,1-н. раствором иода в 3%-ном КJ.

Для отдельного определения паров сулемы, диэтилртути и этилмеркурхлорида воздух следует протянуть через один поглотитель с водой, два поглотителя с 0,00005-н. раствором иода в 3%-ном КJ и через три поглотителя с 0,1-н. раствором иода в 3%-ном КJ.

Нами установлено также, что диэтилртуть и этилмеркурхлорид хорошо поглощаются 3%-ным раствором NaHCO_3 (табл. 2).

Таблица 2

Определение паров диэтилртути и этилмеркурхлорида при поглощении их 3%-ным раствором бикарбоната натрия

Найдено ртути, мг			
в поглотителе I	в поглотителе II	в поглотителе III	всего в пробе
Диэтилртуть			
0,0004	0	0	0,0004
0,0016	0,0008	0	0,0024
0,0012	0	0	0,0012
0,0012	0	0	0,0012
0,0020	0	0	0,0020
Этилмеркурхлорид			
0,0004	0	0	0,0004
0,0002	0	0	0,0002
0,0008	0	0	0,0008
0,0012	0	0	0,0012
0,0080	0,0006	0	0,0086

Для определения диэтилртути и этилмеркурхлорида в среде бикарбоната также следует вводить в растворы шкалы и проб 0,1-н. раствор иода в 3%-ном КJ.

Такой метод поглощения ртутно-органических веществ позволяет отдельно определять эти вещества и ртуть при их совместном присутствии. Воздух следует протянуть через два поглотителя Зайцева с раствором бикарбоната и два поглотителя

теля с 0,01-н. раствором иода в 3%-ном КJ для поглощения ртути.

Предлагаемые методы позволяют определять от 0,0001 до 0,01 мг ртутноорганических соединений (в пересчете на ртуть) в объеме от 1 до 4 мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Полежаев, Гигиена труда и техника безопасности, 6—7, 87 (1936).
2. Н. С. Кузятин, Заводская лаборатория, VIII, 2, 174 (1939).
3. В. Г. Склянская-Васильевская, Лабораторная практика, стр. 55 (1944).

О. К. СКАРРЕ, Г. А. БУТЕНКО, С. С. ГИТИС и Г. М. ГАНЗБУРГ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ВОЗДУХЕ

(Днепропетровский государственный университет)

При количественном определении мышьяковистого водорода в воздухе мы применили в качестве поглотителя водный раствор перманганата. Для восстановления избытка перманганата был применен сульфат гидразина, который взаимодействует с перманганатом и не реагирует с пятиявалентным мышьяком.

Установлено, что водный раствор перманганата количественно поглощает мышьяковистый водород, имеющийся в газовой смеси, при условии, что скорость ее пропускания через поглотители Зайцева не превышает 18 л/час.

Предлагаемый метод основан на окислении перманганатом мышьяковистого водорода в мышьяковую кислоту, переведении ее в мышьяковомолибденовый комплекс, восстановлении последнего сульфатом гидразина до мышьяковомолибденовой сини и измерении светопоглощения с помощью фотоколориметра. Чувствительность метода 0,01 мг As в 50 мл конечного раствора.

В работе был применен фотоколориметр А. Л. Давыдова, толщина слоя в кювете 20 мм, светофильтр красный, гальванометр чувствительностью 10^{-6} а со шкалой на 100 делений.

При анализе этим методом воздуха, искусственно загрязненного мышьяковистым водородом, были

получены хорошо воспроизводимые результаты; в 18 л воздуха было найдено: 0,120; 0,120; 0,126 и 0,125 мг мышьяка. Для сравнения был проведен анализ нескольких газовых смесей с применением в качестве поглотителя перманганата и бромной воды. С перманганатом было найдено 0,0440 мг As, с бромной водой — 0,0425 мг. Оба поглотителя дают хорошо совпадающие результаты, но работа с перманганатом более проста и надежна.

Ход анализа

Воздух со скоростью 15 л/час пропускают через три поглотителя, которые содержат по 8 мл 0,01-н. раствора перманганата. Растворы из поглотителей сливают в мерную колбочку емкостью 50 мл. Каждый поглотитель споласкивают два раза порциями воды по 2 мл. К смеси добавляют по каплям 0,5%-ный раствор сульфата гидразина до полного обесцвечивания жидкости, затем вводят 4 мл реактивной смеси¹, взбалтывают, нагревают 15 мин. на кипящей водяной бане, охлаждают, доводят раствор водой до черты, тщательно перемешивают, наполняют кювету и измеряют величину светопоглощения. Для определения содержания мышьяка в исследуемой пробе пользуются калибровочной кривой, построение которой осуществляют, используя различные объемы (от 2 до 20 мл) стандартного раствора, содержащего в 1 мл 0,01 мг As.

¹ К 25 мл раствора молибдата аммония, приготовленного растворением 1 г молибдата в 100 мл 6-н. серной кислоты, прибавляют 2,5 мл 0,15%-ного раствора сульфата гидразина и разбавляют водой до 50 мл.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Н. С. СВЕТИЦКИЙ

ВОЗБУЖДЕНИЕ СПЕКТРОВ РАЗРЯДОМ НИЗКОГО НАПРЯЖЕНИЯ

Возбуждение спектров искрой и дугой

Успех эмиссионного спектрального анализа в значительной степени определяется свойствами применяемых средств возбуждения спектров. В комплекте аппаратуры, необходимой для проведения спектрального анализа, источники света занимают совершенно особое место, выполняя чрезвычайно важную задачу извлечения вещества из пробы и возбуждения спектра его паров. Эти два тесно переплетающихся между собой процесса почти полностью определяют достоверность анализа. Достаточно отметить, что неудовлетворительное состояние источника света всегда влечет за собой плохие результаты спектрального анализа, даже при безукоризненном состоянии всех остальных приборов (спектрографа, микрофотометра, проявительных устройств и пр.).

В аналитической практике для возбуждения спектров обычно пользуются двумя видами разрядов: дуговым разрядом низкого напряжения и искровым — высокого напряжения. Издавна разграничены области применения этих способов возбуждения. Дуговой разряд применяется обычно для обнаружения весьма малых содержаний примесей в пробах и для приближенных количественных определений. Искровой разряд считается лучшим источником возбуждения при количественном анализе, хотя нередко чувствительность определений в искре совершенно недостаточна для решения ряда важных технических задач.

Такое разграничение функций источников света, имевшее некото-

рый смысл лет 15—20 назад, перешло в традицию и поддерживается до настоящего времени, особенно в иностранной литературе [1]. Между тем теперь такая классификация утратила свое значение и соблюдение ее не только бесполезно, но даже нежелательно. Приложенное к электродам напряжение еще не определяет спектроскопических свойств источника света. В этом отношении плотность тока разряда или температура возбуждения являются более характерными параметрами, чем напряжение.

Не имеет смысла противопоставлять получение спектров при высоком и низком напряжении, так как в обоих случаях можно получить похожие условия возбуждения.

Настоящая статья имеет целью показать, что разряд низкого напряжения столь же пригоден для спектрального анализа, как и высоковольтная искра и даже превосходит ее по ширине различных возможностей возбуждения.

Некоторые детали разряда искры высокого напряжения

Рассматривая процесс разряда конденсированной искры, можно заметить, что роль высокого напряжения при возбуждении спектров не так велика, как это можно было бы предполагать.

Известно, что разряд искры складывается из пробоя и дуговой стадии. Общий ход напряжения на межэлектродном промежутке можно разбить на три участка, а именно: первая стадия — быстрое падение напряжения от начального, приложенного к электродам, до некоторого промежуточного значения, вели-

чина которого зависит от параметров контура; вторая стадия — более медленный переход к дуговому напряжению; третья стадия — дуговой разряд [2].

Очень важно отметить, что излучение паров вещества пробы происходит как раз во время дуговой стадии, поэтому она представляет наибольший интерес для спектрального анализа. В момент же пробоя и во время установления дуги излучается спектр газов, окружающих электроды, и сплошной спектр. Существенно, что во время дуговой стадии выделяется почти вся энергия, накопленная в конденсаторе контура искры, тогда как в предшествующие фазы выделяется лишь незначительная ее доля [3]. Высокое напряжение, прилагаемое к межэлектродному промежутку, необходимо главным образом для поджигания дуговой вспышки, излучающей требуемый спектр. В остальном высоковольтная часть разряда вредит, создавая фон в спектре и возбуждая линии газов воздуха.

Следовательно, совершенно нецелесообразно доводить напряжение на электродах до 10—15 тыс. в, в то время как возбуждение интересующего нас спектра происходит во время дуговой стадии разряда при напряжении 50—100 в. Более того, стадия разряда, протекающая при высоком напряжении, ухудшает качество спектра. Поэтому всегда стараются ослабить или устранить излучение начальной стадии искры. Для этой цели обычно в разрядный контур вводится индуктивность, что приводит к подавлению фона и «воздушных» линий и вместе с тем к уменьшению энергии разряда. В некоторых случаях излучение пробойной стадии искры не пропускают в спектрограф, устанавливая электронно-оптический затвор [4], значительно усложняющий установку.

Очевидно, что для обычных задач спектрального анализа достаточно пользоваться разрядом низкого напряжения, сходным по своим свойствам с дуговой стадией искры.

Полностью отказаться от высокового напряжения нельзя, так как оно

необходимо для пробоя межэлектродного промежутка. Можно, однако, ограничить до минимума величину энергии, требуемой для поджига дуговой вспышки, и подводить по независимой цепи ток низкого напряжения для питания разряда. Такое устройство с двойным [5] или независимым питанием отдельными цепями несомненно более целесообразно, чем современный высоковольтный искровой генератор.

Источники света с двойным питанием

Целесообразность двойного питания источников света для спектрального анализа заключается не только в более рациональном распределении энергии, потребляемой разрядом; вспомогательная искра, наряду с поджиганием разряда, выполняет также функции управления источником света.

Известно, что для большей стабильности возбуждения, т. е. для устранения нерегулярностей, связанных с состоянием электродов и промежутка между ними, искровые генераторы снабжаются специальными приспособлениями. Так, например, в генераторе по схеме С. М. Райского для этой цели служит дополнительный искровой промежуток, в генераторе по схеме Фейсснера [6] — синхронный прерыватель. Трудности безупречного управления разрядом в таких генераторах довольно велики, так как значительная энергия, накопленная при высоком напряжении контура, должна пройти через механизм управления, что способствует довольно быстрому износу его деталей.

В устройствах для возбуждения спектров функционируют как бы два аппарата: один — для извлечения вещества электродов и возбуждения спектра, другой — для управления разрядом. В современных генераторах конденсированной искры эти аппараты слиты вместе и задаче управления не оказывается предпочтения; к тому же трудно внести здесь радикальные улучшения, так как приходится оперировать с большими мощностями. В источниках же

раздельного питания очень удобно в независимой цепи сочетать как функции поджига разряда, так и управление им. В этом случае представляется гораздо больше возможностей к созданию схем, дающих весьма воспроизводимые импульсы поджига.

Особо нужно отметить, что в последнее время для возбуждения спектров нередко пользуются мощными кратковременными разрядами, которые довольно просто вызывать при независимом поджиге, но нет смысла получать в современных искровых генераторах, вследствие очень быстрого износа электродов прецизионных искровых вспомогательных разрядников, регламентирующих стабильность возбуждения.

Можно указать еще на другие преимущества источников света с раздельным питанием, но и высказанных здесь достаточно, чтобы показать плодотворность идеи независимого поджига разряда при возбуждении спектров низким напряжением.

Активизированная дуга переменного тока — источник света с двойным питанием

Одним из наиболее простых источников света с двойным питанием является активизированная дуга переменного тока [7]. Здесь энергия для питания разряда берется прямо из сети, а для поджигания дуги служит ток высокой частоты от искрового генератора весьма малой мощности. Следовательно, межэлектродный промежуток питается раздельными цепями, согласованное действие которых поддерживает дуговой разряд, несмотря на перерывы в подаче тока через каждую сотую долю секунды.

На примере активизированной дуги переменного тока рассмотрим некоторые особенности возбуждения спектров разрядов низкого напряжения. Из многочисленных свойств, составляющих характеристику источника света для спектрального анализа, остановимся только на двух из них, особенно ценных в прикладной спектроскопии, а именно: на

диапазоне возможных изменений условий возбуждения и на воспроизводимости интенсивностей спектральных линий.

Изменение условий возбуждения

При обычной схеме (рис. 1) спектр электрического разряда очень сходен с излучением дуги постоянного тока, отличаясь от нее несколько увеличенной интенсивностью

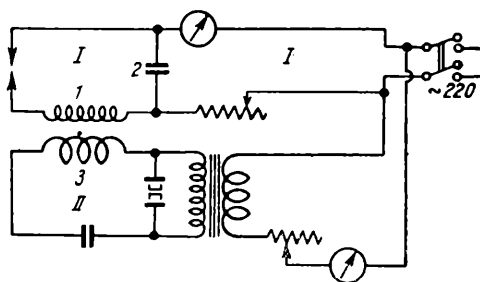


Рис. 1. Схема активизированной дуги переменного тока:

I — цепь питания дуги током низкого напряжения; *II* — высокочастотный контур, дающий искру для поджигания дугового разряда

искровых линий и большей чистотой спектра. Периодические перерывы в горении дуги (сто раз в секунду) благоприятно сказываются на свойствах разряда, обуславливая большую, чем в дуге постоянного тока, стабильность интенсивности и менее бурное протекание процессов на электродах.

При увеличении индуктивности *I* до 1000 мкГн или более спектры разряда между металлическими электродами практически одинаковы при постоянном и переменном токе.

Важным достоинством активизированной дуги переменного тока является возможность проведения анализов, требующих высокой чувствительности. Без затруднений удается определять бор в сталях [8] до 0,001 %, цинк в никеле [9] до 0,001 %, железо из растворов [10] до 10^{-6} %, кальций из растворов до $5 \cdot 10^{-7}$ % и весьма малые содержания других примесей.

Применяя прерыватель в цепи питания трансформатора высокочастотного генератора [11], можно получить вспышки дуги при большой

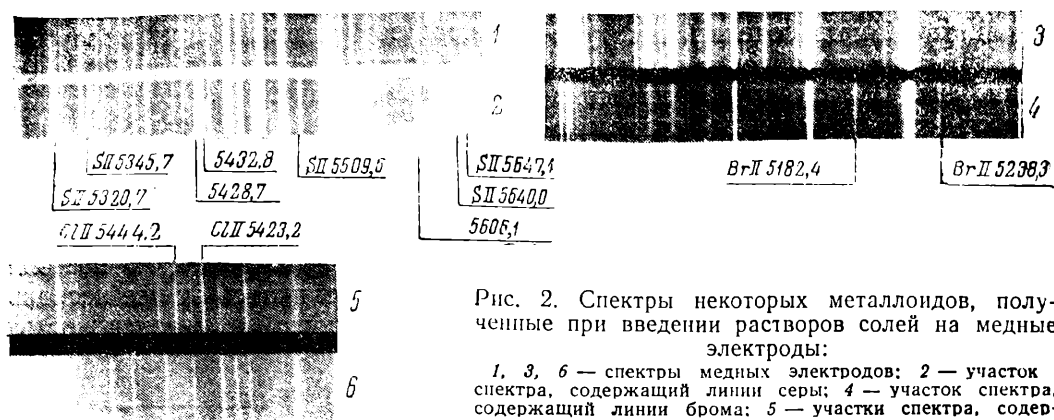


Рис. 2. Спектры некоторых металлондов, полученные при введении растворов солей на медные электроды:

1, 3, 6 — спектры медных электродов; 2 — участок спектра, содержащий линии серы; 4 — участок спектра, содержащий линии брома; 5 — участки спектра, содержащие линии хлора

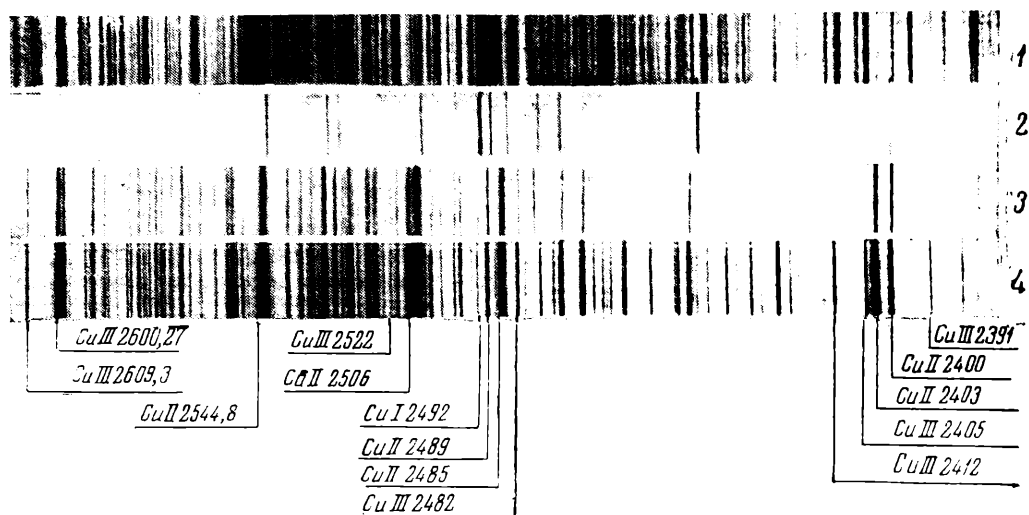


Рис. 3. Вид некоторых участков спектра меди при изменении электрических параметров генератора дуги переменного тока:

1 — спектр железа; 2 — спектр меди в дуге при обычном режиме; 3 — спектр меди при уменьшении индуктивности и увеличении емкости разрядного контура (искровой режим); 4 — спектр меди при автотрансформаторной связи катушкой индуктивности в 10 мкГн.

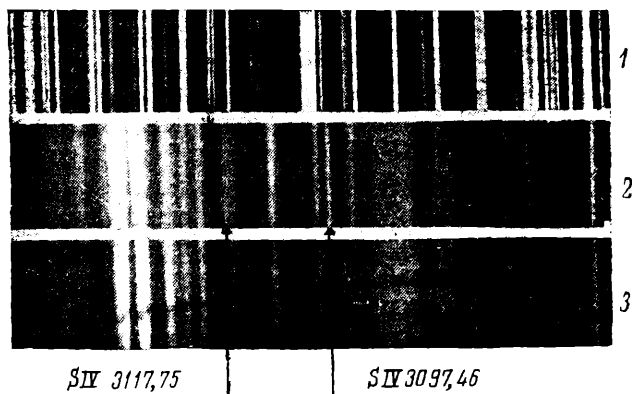


Рис. 4. Участок спектра, содержащий линии гексратно ионизованных атомов серы, возбужденные искровым разрядом низкого напряжения:

1 — спектр железа; 2 — спектр искры между медными электродами с введенным раствором, содержащим серу; 3 — спектр медных электродов

силе тока, дающие весьма интенсивное излучение, что очень ценно при наблюдении слабых линий.

Если увеличить емкость конденсатора 2 до 10—20 мкф, то процессы установления тока в разрядном контуре [12] приводят к дроблению вспышек дуги и разряд приобретает искровой характер. В спектре усиливаются искровые линии, возникают линии газов, галоидов и других трудно возбудимых элементов [13] (рис. 2). Однако чувствительность обнаружения этих элементов сравнительно невелика.

Искровой характер разряда значительно усиливается, если уменьшить индуктивность катушки 1 до 60—80 мкн. В этом случае пиковые значения токов вспышек достигают 90 а, а плотности токов доходят до $0,7 \cdot 10^5$ а/см² [14], что приводит к заметному увеличению интенсивностей линий ионов (рис. 3) и к увеличению чувствительности определения металлоидов [15]; наряду с этим возбуждаются и дуговые спектральные линии.

Искровой характер разряда усиливается еще больше, если выключить из схемы катушку 1, а разрядный контур искры связать с высокочастотным контуром (автотрансформаторной связью) катушкой 3, индуктивность которой равна около 10 мкн. В этих условиях пики токов достигают 300 а, а плотности токов увеличиваются до $2,4 \cdot 10^5$ а/см² [14]. При этом возникают спектральные линии очень высоких энергий возбуждения, как, например: линия иона углерода CII 4267 с потенциалом возбуждения 32 эл.-в, линия двукратно ионизованного атома углерода CIII 2297 с потенциалом возбуждения 53 эл.-в, линии трехкратно ионизованных атомов серы SIV 3097,46 и SIV 3117,75 с потенциалом возбуждения около 95 эл.-в. (рис. 4) и аналогичные им. При таком режиме генератора успешно определяется углерод и азот в сталях [16].

Дальнейшее усиление искрового характера разряда происходит при предельном уменьшении индуктивности разрядного контура, что возможно в схеме, весьма удачно видо-

измененной И. С. Абрамсоном [17] путем введения дополнительного искрового промежутка.

Таким образом, перечисленные здесь формы разряда низкого напряжения дают большой диапазон возможных условий возбуждения спектра.

Здесь охарактеризованы только четыре типа разряда, но, варьируя индуктивность и емкость разрядного контура, можно получить промежуточные условия возбуждения. Эти возможности нетрудно сосредоточить в одном генераторе подобно тому, как это выполнено в конструкции ДГ-1 [18].

Низковольтный разряд с принудительным зажиганием не только может создать те же условия возбуждения, что и конденсированная искра, но даже превосходит ее по широте различных возможностей, являясь более гибким и универсальным источником света. Следовательно, не возникает сомнений в том, что любые условия, подобранные с конденсированной искрой высокого напряжения, можно воспроизвести с помощью низковольтного источника света.

Вопрос о преимуществах искры высокого напряжения может возникнуть лишь в том случае, когда необходимо получить очень кратковременные, но интенсивные вспышки, что проще достигнуть при разряде конденсатора малой емкости, заряженного до высокого напряжения. Низковольтный источник света, содержащий значительную емкость, будет давать более продолжительные вспышки, однако это обстоятельство не имеет значения для спектроаналитической практики, так как еще не возникало требований к ограничению длительности отдельных искр.

Воспроизводимость интенсивности спектральных линий

При прогнозах точности спектральных определений, получаемых при возбуждении спектров дугой переменного тока, этому источнику света без достаточно веских доводов

нередко приписывают все недостатки обычного дугового разряда постоянного тока. Между тем даже такое примитивное устройство, как генератор дуги переменного тока, создает, в известной степени, управляемый разряд, регулируемый высокочастотным током от искрового генератора. Поэтому нет оснований считать, что воспроизводимость интенсивностей спектральных линий при конденсированной искре будет много выше, чем при дуге переменного тока, так как в обоих случаях управление разрядом осуществляется с помощью искры. Необходимо только, чтобы искровой высокочастотный контур дугового генератора действовал достаточно стабильно, что вполне достижимо.

Чтобы унифицировать оценку воспроизводимости интенсивностей спектральных линий для разных источников света и разных режимов, удобно вычислять вероятную погрешность некоторого условного анализа, производимого по двум соседним линиям в спектре меди: искровой 2489,65 Å и дуговой 2492,15 Å. Измеряя относительную интенсивность одних и тех же линий, мы получаем отчетливый критерий для оценки стабильности генераторов возбуждения. Так как сравниваются линии разного происхождения (линия спектра иона и линия спектра нейтрального атома), т. е. выбираются неблагоприятные условия анализа, то можно полагать, что в обычных случаях, когда определение производится по гомологичным линиям, погрешности анализа будут меньше. Это предположение в большинстве случаев оправдывается на практике.

Выполненная описанным образом оценка погрешностей при возбуждении спектров генератором активизированной дуги переменного тока ДГ-1 показала, что относительная вероятная погрешность ряда измерений [19] для разных режимов изменяется от 1,6 до 3,3% [18]. При возбуждении же спектров генератором конденсированной искры ИГ-2 та же погрешность для разных режимов изменяется от 1,4 до 4% [20].

Приведенные цифры подтверждают, что как высоковольтный генератор, так и низковольтный дают практически одну и ту же стабильность относительной интенсивности спектральных линий. Близкую, но все же меньшую стабильность можно получить с генератором дуги ГС-39 при его тщательной регулировке [21].

Точность анализа определяется не только применением того или иного источника света, но и целым рядом причин, возникающих в процессе практической работы. Однако всегда можно выбрать условия, приводящие к ослаблению или устранению встречающихся помех. Например, процессы на электродах протекают более интенсивно при воздействии дугового разряда, чем искрового, но и в низковольтном источнике света можно задержать развитие этих процессов уменьшением длительности вспышек или переходом к искровому режиму.

Сами по себе средства, позволяющие получать хорошую воспроизводимость интенсивности спектральных линий, еще не обеспечивают успеха анализа. Очень существенно располагать возможностью широкого изменения характера воздействия разряда на электроды, чтобы наилучшим образом удовлетворить условиям данной задачи. В этом смысле источник двойного питания представляет выбор большего числа режимов, чем высоковольтная искра.

Следует добавить, что генератор дуги переменного тока далеко не исчерпывает всех преимуществ источников света двойного питания. Их усовершенствование приводит к еще более интересным результатам. Здесь особенно уместно применение современных электронных устройств, позволяющих достигнуть исключительно строгого управления разрядом и обеспечить еще более стабильное возбуждение спектров. Эти ценные качества импульсной электронной техники очень успешно применил И. С. Абрамсон в разработанном и испытанном им комбинированном генераторе активизированной

дуги с управляемым поджигом [22]. Несомненно, что аналогичные устройства откроют еще много новых возможностей для спектрального анализа.

Выводы

1. В разряде конденсированной искры спектры паров металлов возбуждаются только в дуговой стадии, протекающей при низком напряжении. Поэтому для целей обычного эмиссионного спектрального анализа нет необходимости пользоваться высоким напряжением, усложняющим и удорожающим устройства для возбуждения спектров.

2. Наиболее рациональным источником света для спектрального анализа является разряд низкого напряжения, поджигаемый высоковольтным током весьма малой энергии — источник возбуждения спектров с двойным питанием. Низковольтный

разряд с независимым поджигом имеет очень широкие возможности для выбора разнообразных условий возбуждения спектров.

3. В разряде низкого напряжения достигается достаточно хорошая воспроизводимость интенсивностей спектральных линий, обеспечивающая проведение количественного спектрального анализа высокой точности.

4. При спектральном анализе более целесообразно применять генераторы низкого напряжения с двойным питанием, чем мощные высоковольтные искрообразователи, также и по соображениям техники безопасности.

5. Современные средства электронной техники открывают большие возможности для дальнейшего усовершенствования источников возбуждения спектров низкого напряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Меггерс, Спектрохимика акта, 3, 5—17 (1947); Дж. Гаррисон Р. Лорд и Дж. Луфбуров, Практическая спектроскопия, ИИЛ, Москва (1950); Ч. Е. Гарвей, Методики спектрохимического анализа, Глэнд-эйл, Калифорния (1950).
2. И. С. Абрамсон и Э. С. Маршак, Журнал технической физики, 12, 632 (1942); И. С. Абрамсон и Н. М. Гегечкори, Журнал экспериментальной и теоретической физики, 21, 484 (1951).
3. С. М. Райский, Журнал технической физики, 10, 432 (1940); Н. Н. Соболев, Журнал экспериментальной и теоретической физики, 13, 137 (1943).
4. Г. М. Кроссвайт, Д. В. Штейнгауз и Г. Г. Дики, Джорнел оптикал Сосайти оф Америка, 41, 299 (1951).
5. Н. С. Свентицкий, Заводская лаборатория, VII, 1371 (1938).
6. С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ (1946).
7. Н. С. Свентицкий, Известия АН СССР, серия физическая, 9, 677 (1945).
8. В. К. Прокофьев, Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ОГИЗ (1951).
9. А. Н. Прокопьева, Заводская лаборатория, XVII, 494 (1951).
10. С. Л. Боровик и Т. Ф. Боровик-Романова, Известия АН СССР, серия физическая, 14, 665 (1950).
11. Н. С. Свентицкий, Известия АН СССР, серия физическая, 4, 16 (1940).
12. И. С. Абрамсон, Заводская лаборатория, XVI, 404 (1950).
13. Н. С. Свентицкий, Доклады АН СССР, 37, 233 (1942).
14. И. С. Абрамсон и Н. С. Свентицкий, Журнал технической физики, 17, 44 (1947).
15. Г. И. Кибисов, Журнал аналитической химии, 5, 51 (1950).
16. Н. С. Свентицкий, Доклады АН СССР, 50, 189 (1945); С. Л. Мандельштам и О. Б. Фалькова, Заводская лаборатория, XVI, 430 (1950); А. М. Борбат, и В. П. Головченко, Заводская лаборатория, XVII, 1096 (1951).
17. И. С. Абрамсон, Заводская лаборатория, XIV, 1135 (1948).
18. М. И. Альшиц, Е. И. Воронцов, Р. И. Картошкина и С. С. Римлянд, Заводская лаборатория, XVII, 1070 (1951).
19. М. Ф. Маликов, Основы метрологии, 125—135 (1949).
20. Е. И. Воронцов, С. С. Римлянд, М. И. Альшиц и Р. И. Картошкина, Заводская лаборатория, XVII, 1074 (1951).
21. В. П. Борзов и Н. С. Свентицкий, Информационно-технический листок Ленинградского Дома научно-технической пропаганды, № 98/243 (1950).
22. И. С. Абрамсон, Заводская лаборатория, XVII, 1081 (1951).

Л. В. ПОПОВ

АБСОРБЦИОННЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ РАСТВОРОВ БЕЗ ИЗМЕРЕНИЙ В СПЕКТРЕ СРАВНЕНИЯ

(Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина)

Обычно применяющиеся методы абсорбционного количественного анализа растворов основываются на измерении световых потоков, прошедших через поглощающий раствор (спектр поглощения) и чистый растворитель (спектр сравнения). Это создает известные трудности при проведении анализов, так как требует специальных приспособлений для разделений спектров. Вместе с тем принципиально возможна методика анализа, не требующая использования спектра сравнения и основывающаяся на измерении разности поглощений в двух узких участках спектра поглощения исследуемого раствора.

В предыдущих работах нами было показано, как эта методика может быть применена к анализу окрашенных растворов с использованием обычного стилометра [1, 2]. Ниже дается общее обоснование методики и ее обобщение на случай фотографического и фотоэлектрического метода регистрации спектров.

Пусть, попрежнему λ_1 и λ_2 — две гомологические линии в спектре какого-либо источника, дающего устойчивый линейчатый спектр (дуга переменного тока, конденсированная искра); причем одна из этих линий лежит ближе к краю полосы поглощения исследуемого раствора, а другая — дальше от него, так, чтобы коэффициенты поглощения для этих линий несколько различались.

В случае подчинения закону Ламберта-Бера, интенсивности этих линий после прохождения через поглощающий раствор выразятся так:

$$\begin{aligned} I'_1 &= I_1 10^{-k_1 cd}, \\ I'_2 &= I_2 10^{-k_2 cd}, \end{aligned} \quad (1)$$

где k_1 и k_2 — коэффициенты погашения для длин волн λ_1 и λ_2 ; c — концентрация раствора, d — толщина поглощающего слоя; I_1 и I_2 — ин-

тенсивности выбранных линий в отсутствии поглощения.

Логарифмируя равенства (1) и вычитая одно из другого, получим:

$$\lg \frac{I'_1}{I'_2} = (k_2 - k_1) cd + b, \quad (2)$$

где $b = \lg \frac{I_1}{I_2}$ — константа для выбранной пары линий.

Таким образом, между величиной $\lg \frac{I'_1}{I'_2}$ и концентрацией раствора c существует линейная зависимость, которая и может быть использована для построения градуировочного графика по растворам известных концентраций.

При визуальном варианте метода анализа его удобно проводить с использованием обычного стилометра. В этом случае отношение интенсивностей сравниваемых линий записывается в виде:

$$\frac{I'_1}{I'_2} = \lg^2 \alpha,$$

где α — угол поворота анализатора, при котором обе линии в поле зрения кажутся равно интенсивными [3].

Формула (2) тогда принимает вид

$$\lg \lg \alpha = -\frac{1}{2} (k_2 - k_1) cd + b_1^*, \quad (3)$$

где b_1 — константа.

В этом случае график надо строить в координатах $\lg \lg \alpha - c$ [1] или, соответственно, в координатах $\lg \lg \alpha - d$, причем последний способ удобен при наличии третьих компонентов, приводящих к параллельному смещению графика, или

* По недосмотру автора, в его работе [2] в этой формуле был опущен коэффициент $\frac{1}{2}$. Однако в дальнейшем он сокращается и на последующих выводах не сказывается.

при анализе двухкомпонентных растворов [2].

Описываемая методика может быть применена и при фотографической регистрации спектров. В литературе можно найти указания на то, что подобная методика применялась в практике, правда, в нескольких целях и без какого-либо ее обоснования (см. например [4]).

Если выбранные линии лежат в области постоянных значений фактора контрастности фотопластинки γ и если все спектры поглощения, соответствующие различным концентрациям раствора, фотографировались при одинаковых экспозициях, то, как известно, отношение интенсивностей двух линий может быть выражено через разность их почернений Δs на фотопластинке следующим образом:

$$\lg \frac{I'_1}{I'_2} = \frac{\Delta s}{\gamma}$$

и формула (2) приобретает вид:

$$\Delta s = (k_2 - k_1) \gamma cd + b_2, \quad (4)$$

где b_2 — новая константа.

В этом случае градуировочный график удобно строить в координатах Δs — c .

В общем случае, когда константы фотопластинки для области измерений не остаются постоянными, положение принципиально не меняется.

Принимая обычную связь между почернением фотопластинки s и интенсивностью света I , будем иметь для выбранной пары линий [3]:

$$\begin{aligned} s_1 &= \gamma_1 \lg I'_1 t^{p_1} - \gamma_1 j_1 \\ s_2 &= \gamma_2 \lg I'_2 t^{p_2} - \gamma_2 j_2, \end{aligned} \quad (5)$$

где t — время экспозиции, p_1 , p_2 , j_1 и j_2 — константы фотопластинки.

Беря разность почернений и принимая во внимание соотношение (1), получим:

$$\Delta s = (\gamma_2 k_2 - \gamma_1 k_1) cd + b_3, \quad (6)$$

где $b_3 = \gamma_1 \lg I_1 - \gamma_2 \lg I_2 + (\gamma_2 j_2 - \gamma_1 j_1)$ — константа.

Таким образом, линейная связь между Δs и c или Δs и d сохраняется и в этом случае.

На рис. 1 приведен градуировочный график в координатах Δs — c для водного раствора нитрата калия.

Спектры фотографировались на спектрографе ИСП-22 и фотометрировались на микрофотометре МФ-2.

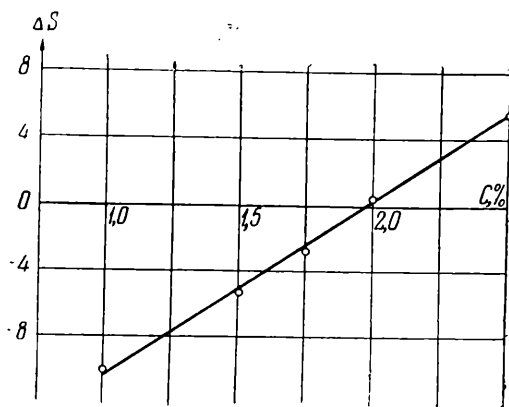


Рис. 1. Градуировочный график в координатах Δs — c для водного раствора нитрата калия

Источником света служила дуга переменного тока между электродами из технически чистого железа при силе тока 6 а и длине дугового промежутка 3 мм. Опорными линиями служили линии Fe3298,133 и 3098,192 **.

Спектры фотографировались на спектральных пластинках НИКФИ чувствительностью 5° по X и Д; время экспозиции во всех случаях составляло 40 сек. Кварцевая кювета имела толщину 8 мм.

Как видно из рисунка, линейность графика хорошо соблюдается. В табл. 1 приведены сводные данные анализа этим методом для некоторых растворов. В третьей графе приведены истинные концентрации растворов, в четвертой — измеренные концентрации, в пятой — ошибки измерений.

Как видно из этих данных, метод в случае однокомпонентных растворов дает хорошие результаты с ошибками измерений порядка 3%.

Однако, если раствор содержит посторонние примеси, наблюдается незакономерное смещение графиков, обусловленное, повидимому, образованием новых поглощающих ком-

** В измерениях принимала участие Е. Козырева.

Таблица 1

Наименование растворов	Аналитическая пара	$\epsilon_{\text{ист}}, \%$	$\epsilon_{\text{изм}}, \%$	Ошибка, %
Водный раствор KNO_3	Fe 3298,13 Fe 3098,19	1,60	1,55	3,1
Водный раствор CrO_3	Cu 5153,23 Cu 5105,54	0,40	0,39	2,5
Водный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cu 5153,23 Cu 5105,54	1,00	0,97	3,0

плексов или смещением кривых поглощения.

На рис. 2 приведено несколько градуировочных графиков, построенных для водных растворов нитрата

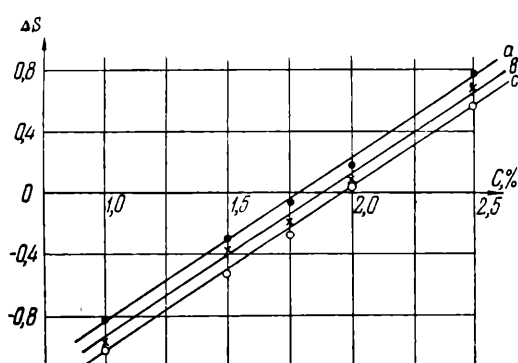


Рис. 2. Смещение градуировочных графиков для нитрата калия в присутствии хлорида натрия

калия в присутствии примеси хлорида натрия. График *a* относится к чистому раствору нитрата калия, графики *b* и *c* — к раствору нитрата в присутствии 4 и 2% NaCl .

Наличие такого смещения снижает точность анализа и может повести к значительным ошибкам. Однако, если смещение графиков носит характер параллельного переноса, что имело место во всех наблюдавшихся нами случаях, анализ можно производить, как и при применении стилометра [2], методом вариации толщины кюветы. На рис. 3

приведен один из таких графиков, построенный по этому методу для водного раствора CrO_3 . График *a* относится к эталонному раствору с концентрацией 0,064%, график *b* — к определяемому раствору, истинная концентрация которого $\sim 0,162\%$

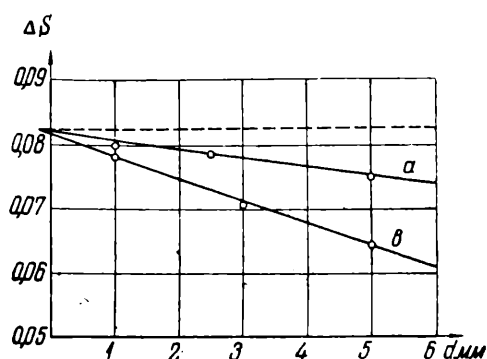


Рис. 3. Градуировочный график в координатах $\Delta s-d$ для водного раствора CrO_3

Анализ производится при тех же условиях, что и раньше, при толщине кюветы 1, 2,5 и 5 мм. Сам метод анализа в этом случае не отличается от описанного ранее [2].

В табл. 2 приведены данные результатов анализа водных растворов некоторых солей этим методом.

Таблица 2

Наименование растворов	Аналитическая пара	$\epsilon_{\text{ист}}, \%$	$\epsilon_{\text{изм}}, \%$	Ошибка, %
Водный раствор CrO_3	Cu 5153,23 Cu 5105,54	0,162	0,166	2,5
Водный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cu 5153,23 Cu 5105,54	1,00	1,02	2,0
Водный раствор KNO_3 в присутствии 1,7% NaCl	Fe 3298,13 Fe 3098,19	1,00	1,03	3,0

Для раствора KNO_3 в присутствии NaCl ошибка измерений получается в 3%. Если же в этом случае строить график в координатах $\Delta s-c$, то, благодаря отмеченному выше смещению графика, ошибка достигает 18%.

Наконец тот же метод анализа может быть применен и при работе

на монохроматоре с фотоэлектрической регистрацией спектров. Если наблюдается линейная зависимость между интенсивностью света и силой тока, даваемого фотоэлементом, то будем иметь:

$$\lg \frac{I'_1}{I'_2} = \lg \frac{g_1}{g_2},$$

где g_1 и g_2 — отсчеты гальванометра, соответствующие интенсивностям I_1 и I_2 .

Тогда формула (2) принимает вид:

$$\lg \frac{g_1}{g_2} = (k_2 - k_1) cd + b. \quad (7)$$

Таким образом, в этом случае градуировочный график надо строить в координатах $\lg \frac{g_1}{g_2} — c$.

На рис. 4 приведен такой график для водных растворов CrO_3 . Измерения производились на монохроматоре УМ-2 в области 5000 Å. Источником света служила лампа накаливания.

Следует, однако, отметить, что при фотоэлектрической регистрации спектров предлагаемый метод может иметь преимущество перед обычно применяющимися, повидимому, только в том случае, если отсутствуют специальные приспособления для

абсорбционного анализа в виде парных кювет и пр.

В заключение заметим, что как при работе со спектрографом, так и при работе с монохроматором

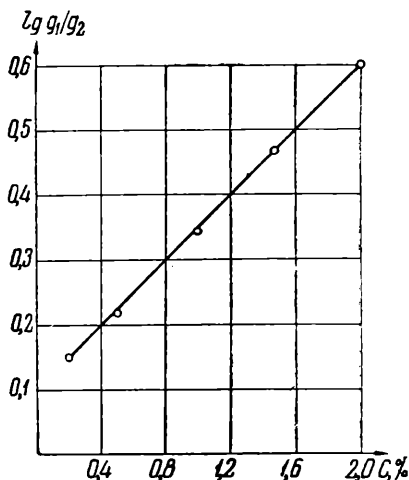


Рис. 4. Градуировочный график в координатах $\lg \frac{g_1}{g_2} — c$ для водного раствора CrO_3

принципиально возможно осуществить анализ сложных, например, двухкомпонентных растворов, методом, не отличающимся от описанного нами при работе на стилометре [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Попов, Заводская лаборатория, XVII, 4, 942 (1951).
2. Л. В. Попов, Заводская лаборатория, XVII, 9, 1122 (1951).
3. С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, (1946).
4. Б. Томас, К. Гренфель и др., Джорнэл биолоджикл кемистри, 170, 527 (1947).

Н. В. КУЗЬМИЩЕВА

ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ЧУГУНА НА ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

(Новотульский металлургический завод)

Спектральный метод определения кремния и марганца в чугуна¹

В разработанном нами методе анализа чугуна источником возбуждения служит искровой генератор ИГ-2. Режим работы генератора следующий: емкость 0,02 мкф; самоиндукция 0,01 мгн; сила тока в первичной цепи 3 а; аналитический искровой промежуток 1,5 мм.

Спектры фотографировались на кварцевом спектрографе ИСП-22. Ширина щели спектрографа 0,03 мм. Освещение щели производилось при помощи сферического конденсора. Для фотографирования спектров применялись пластинки НИКФИ чувствительностью 5° по X и Д. Проявление велось метолгидрохиноновым проявителем. Время обыскривания было выбрано в 60 сек., время экспозиции 45 сек. Постоянным электродом служил медный стержень диаметром 8 мм, заточенный на усеченный конус с рабочей площадкой 2,5 мм.

Фотометрирование спектрограмм выполнялось на микрофотометре МФ-1.

Аналитические пары были составлены из линий: Si 2516, 123—Fe 2518,11 и Mn 2933,063 — Fe 2957,78.

Анализ проводился по методу твердого градуировочного графика с учетом величины фактора контрастности фотопластины.

Анализ проб, отлитых в стандартную изложницу

Описанная выше методика была применена для анализа проб чугуна.

¹ Методика спектрального анализа чугуна на содержание кремния и марганца была разработана под руководством и при участии И. В. Буянова и Т. А. Измаиновой.

отлитых в стандартную изложницу размером 25×30×50 мм [1].

Пробы отбирались при выпуске передельного чугуна из доменной печи и охлаждались на воздухе.

Для построения градуировочного графика были использованы эталонные пробы, не менее чем шесть раз проанализированные химическим методом. Съемка спектров эталонов производилась в участках проб, расположенных вблизи места отбора стружки для химического анализа.

Сопоставление спектрального и химического методов анализов чугуна показало следующее:

а) Спектральный метод дает плохую воспроизводимость результатов при повторных анализах одного и того же участка пробы. Наблюдаемые расхождения значительны и не могут быть объяснены возможными недостатками в подборе условий возбуждения и регистрации спектра.

б) Спектральный метод дает существенно различные результаты при анализе различных участков сечения одной и той же пробы. Так, для образца с содержанием кремния 1,03% и марганца 1,92% результаты спектрального анализа на кремний, выполненного в 20 участках сечения пробы, лежат в пределах 0,90—1,12%, на марганец — в пределах 2,08—1,75%.

Таким образом, ошибка спектрального анализа проб, отлитых в стандартную изложницу, оказывается в 3—4 раза больше, нежели ошибка химического метода. Спектральный метод, в этих условиях, не дает, следовательно, удовлетворительных результатов.

Рассматривая причины, которые могут вызвать столь значительные ошибки спектрального анализа, мы пришли к заключению, что решающим фактором здесь являются

структурные особенности проб. Поэтому мы провели исследование металлографической структуры проб. В результате металлографического анализа большого числа проб было установлено, что при их отливке в стандартную изложницу получается неоднородная структура. В центральной части пробы выделяется значительно больше графита, нежели в периферической части.

Для иллюстрации приводим фотографии микроструктуры периферической (рис. 1, а) и центральной (рис. 1, б) частей пробы чугуна (после травления 4%-ным спиртовым раствором азотной кислоты), имеющей следующий состав: 4,07% $C_{\text{общ}}$; 0,87% C ; 0,66% Si ; 2,13% Mn . На рисунках видна неоднородность структуры образца. В транскристаллизационной области расположены столбчатые кристаллы ледебурита и мелкие включения графита, выделившиеся на аустенитовой основе. В центре пробы кристаллы ледебурита и аустенита имеют неориентированное расположение. Графит очень крупный, расположен в виде гнезд. На рис. 2, а и 2, б приведены фотографии микроструктуры периферической и центральной частей пробы, имеющей другой химический состав (4,01% $C_{\text{общ}}$; 0,47% $C_{\text{гр}}$; 0,82% Si ; 2,46% Mn). В периферии пробы, показанной на рис. 2, а, графитовых включений нет, кристаллы аустенита вытянуты — транскристаллизационная область.

В центре пробы, показанной на рис. 2, б, помимо ледебурита и дендритов аустенита имеется большое количество графита, расположенного в виде гнезд.

Принимая во внимание, с одной стороны, литературные данные [2, 3] о влиянии углерода на относительную интенсивность кремния в спектре чугуна, а с другой, — неравномерное распределение реактивностного углерода в пробах, отлитых в стандартную изложницу, мы пришли к выводу о необходимости изменения метода заливки проб, предназначенных для спектрального анализа чугуна.

Для получения более однородной структуры пробы можно было идти двумя путями: 1) производить заливку проб в песочную форму, обеспечивающую медленное остывание пробы; 2) уменьшить диаметр проб, отливаемых в металлическую изложницу. Оба способа были нами испытаны.

Образцы, полученные отливкой в песок, имели диаметр 100 мм и высоту 70 мм. Металлографический анализ этих проб показал, что их структура неоднородна и совпадает со структурой проб, отлитых в стандартную металлическую изложницу. В соответствии с этим, спектральный анализ различных участков сечения пробы также дает несовпадающие результаты. Как и для случая проб, отлитых в стандартную изложницу, спектральный метод определения кремния и марганца в пробах, отлитых в песок, приводит к ошибкам, превышающим в 3—4 раза ошибки химического метода.

Поэтому дальнейшая работа была сосредоточена в направлении изучения структуры образцов, отлитых в металлические изложницы, при широких вариациях массы и диаметра пробы.

Выбор массы и диаметра пробы

С целью рационального выбора массы и диаметра пробы были предварительно исследованы образцы, залитые в коническую металлическую изложницу и имеющие длину 70 мм, наибольший диаметр 20 мм, наименьший диаметр 15 мм.

Металлографическое исследование показало, что различные участки одного и того же сечения таких образцов имеют сравнительно однородную структуру.

Заметная неоднородность наблюдается лишь при сопоставлении структуры различных сечений пробы. Графитовые включения выделяются преимущественно в той части пробы, которая имеет больший диаметр.

Параллельно с улучшением однородности структуры возросла и точ-

ность спектрального анализа проб, залитых в коническую изложницу, по сравнению с точностью анализа образцов, полученных заливкой в песок или в стандартную изложницу.

Результаты этих предварительных опытов показали необходимость более тщательного выбора условий, обеспечивающих весьма быстрое застывание пробы, а следовательно, и одновременную кристаллизацию всей массы образца.

С этой целью мы применили изложницу большой массы, в которой при одной заливке можно было получить набор цилиндрических проб разного диаметра — 10; 7,5 и 5,5 мм.

более равномерно, чем в предыдущих пробах.

Структура проб диаметром 7,5 мм однороднее, чем проб диаметром 10 мм. В отдельных случаях наблюдается неоднородность структуры по длине образца. В образцах с малым содержанием кремния графитовые включения под микроскопом не обнаруживаются.

В образцах с большим содержанием кремния имеются мелкие включения графита, равномерно расположенного в пробе.

Металлографический анализ значительного количества проб диаметром 5,5 мм показал, что их структу-

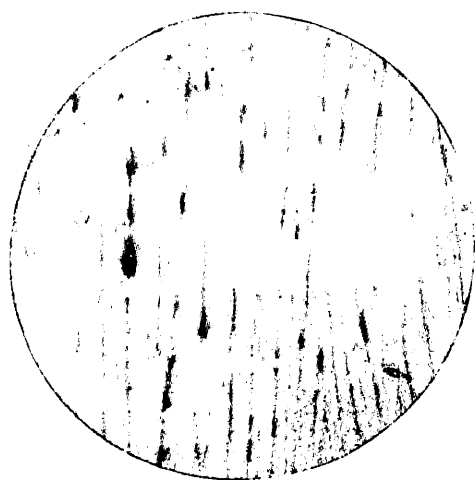
Таблица 1

Воспроизводимость результатов при повторном анализе проб диаметром 10, 7,5 и 5,5 мм

№ по пор.	Кремний			Марганец		
	ΔS Ø 10 мм	ΔS Ø 7,5 мм	ΔS Ø 5,5 мм	ΔS Ø 10 мм	ΔS Ø 7,5 мм	ΔS Ø 5,5 мм
1	0,015	0,030	0,030	0,050	0,035	0,040
2	0,015	0,025	0,035	0,055	0,035	0,045
3	0,045	0,030	0,030	0,035	0,050	0,045
4	0,040	0,035	0,035	0,050	0,045	0,050
5	0,035	0,035	0,040	0,070	0,035	0,040
6	0,010	0,025	0,025	0,050	0,050	0,045
7	0,020	0,030	0,025	0,055	0,055	0,055
8	0,020	0,040	0,025	0,070	0,035	0,045
9	0,015	0,025	0,035	0,070	0,045	0,055
10	0,025	0,025	0,035	0,050	0,045	0,045
11	0,030	0,030	0,030	0,050	0,035	0,040
12	0,015	0,035	0,030	0,045	0,045	0,040
13	0,040	0,025	0,030	0,045	0,045	0,045
14	0,020	0,025	0,025	0,050	0,045	0,045
15	0,020	0,025	0,035	0,035	0,035	0,050
16	0,010	0,030	0,030	0,045	0,045	0,040
17	0,030	0,035	0,025	0,050	0,045	0,040
18	0,030	0,035	0,030	0,055	0,045	0,045
19	0,035	0,035	0,035	0,040	0,055	0,045
20	0,040	0,030	0,035	0,040	0,035	0,050
Среднее значение ΔS	0,025	0,030	0,030	0,050	0,045	0,045
Среднее значение $\delta \Delta S$	0,010	0,004	0,0035	0,007	0,005	0,0032

Металлографический анализ значительного количества проб диаметром 10 мм показал, что структура таких образцов более однородна, чем структура образцов, отлитых в коническую изложницу. Графит в таких пробах выделяется в виде мелких включений, расположенных

ра более однородна как по длине пробы, так и по поперечному сечению пробы по сравнению со структурой всех других изученных нами проб. Кроме того, образцы диаметром 5,5 мм имеют мелкозернистую структуру. Графит выделяется только в высококремнистых чугунах в



a

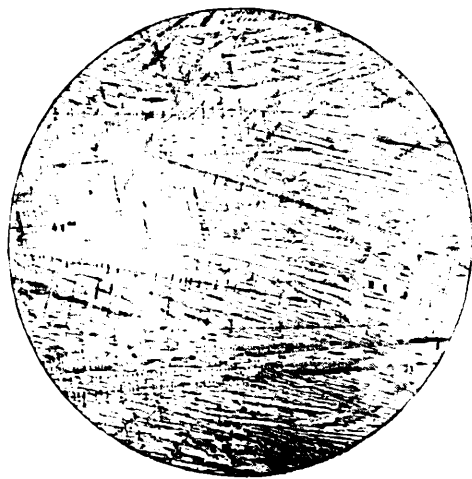


b

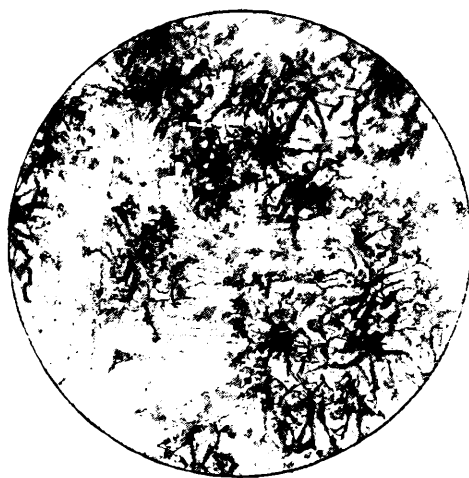
Рис. 1. Микроструктура чугуна, отлитого в стандартную изложницу, $\times 25$:

(состав: 4,07% $C_{\text{общ}}$, 0,87% $C_{\text{гр}}$, 0,66% Si, 2,13% Mn)

a — периферия пробы; *b* — центр пробы



a



b

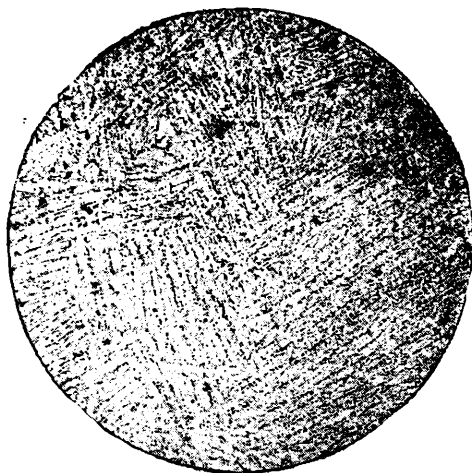
Рис. 2. Микроструктура чугуна, отлитого в стандартную изложницу, $\times 25$:

(состав: 4,01% $C_{\text{общ}}$, 0,47% $C_{\text{гр}}$, 0,82% Si, 2,46% Mn)

a — периферия пробы; *b* — центр пробы



a



b

Рис. 3. Микроструктура пробы диаметром 5,5 мм. $\times 50$

виде мелких включений, равномерно расположенных по пробе.

На рис. 3, а приведена структура чугуна, состоящая из дендритов избыточного аустенита. Графитных включений нет. Химический анализ этой пробы следующий — 4,02% $C_{общ}$; 0,009% $C_{гp}$; 0,70% Si; 0,02% Mn. На рис. 3, б показана структура чугуна, близкая к эвтектической, состоящая из ледебурита и избыточного аустенита. Графитных включений под микроскопом не обнаружено. Химический анализ этой пробы следующий: 4,18% $C_{общ}$; 0,018% $C_{гp}$; 0,71% Si; 2,45% Mn.

Результаты, полученные при изучении структур, были сопоставлены с данными о воспроизводимости спектрального анализа проб диаметром 10, 7,5 и 5,5 мм.

Воспроизводимость анализов определялась по разбросу величины ΔS для аналитических пар при 20-кратной съемке спектров проб различного диаметра. Результаты приведены в табл. 1. Данные этой таблицы показывают, что наилучшая воспроизводимость (наименьшая величина $\delta \Delta S$ среднего отклонения $\delta \Delta S$ для единичного анализа от среднего значения величины ΔS) получается при анализе проб диаметром 5,5 мм. При этом сужаются также пределы максимальных отклонений ΔS от среднего значения этой величины.

Пользуясь градуировочными графиками, построенными по эталонам диаметром 5,5 мм, мы установили, что повторные спектральные анализы на кремний и марганец отклоняются от химического анализа не более чем на $\pm 0,05\%$ абсолютных, при принятых нами условиях проведения спектрального анализа, изложенных выше.

Таким образом на основании результатов проведенного исследования было показано существенное влияние структуры чугуна на воспроизводимость результатов спектрального анализа. Вместе с тем была установлена целесообразность применения проб $\varnothing 5,5$ мм и длиной 70 мм. Для отбора производственных проб была изготовлена изложница, описанная ранее в литературе

[4]. Применение этой изложницы позволяет получить одновременно 10 проб, имеющих одинаковый химический состав и равномерную структуру. Дальнейшие исследования показали, что не только для передельного, но и для литейного чугуна, пробы диаметром 5,5 мм дают лучшую воспроизводимость спектрального анализа, чем воспроизводимость анализа проб, отлитых в стандартную изложницу.

Существенное изменение диаметра проб, по сравнению с пробами, применявшимися первоначально при разработке методики анализа, потребовало уточнения условий проведения анализа.

Уточнение условий анализа и окончательная проверка метода

В результате проверки была установлена целесообразность уменьшения диаметра рабочей площадки постоянного электрода до 1,5 мм. Кроме того, при анализе литейного чугуна, лучшая воспроизводимость результатов была получена при увеличении самоиндукции до 0,55 мГн. Время экспозиции оказалось возможным уменьшить до 30 сек.

Что касается метода фотометрирования, то представлялось целесообразным, наряду с методом твердого графика, воспользоваться методом фотометрического интерполирования. В соответствии с этим, при анализе передельного чугуна на марганец была выбрана дополнительная линия сравнения Fe 2944,40, которая дает несколько лучшие результаты интерполирования, чем линия Fe 2953,78.

Линия марганца осталась прежней — Mn 2933,063.

При анализе литейного чугуна оказалось желательным, при использовании обоих методов фотометрирования, заменить аналитическую пару, служащую для определения кремния, на Si 2881,59—Fe 2858,343. При определении марганца в литейном чугуне линия сравнения заменена линией Fe 2936,905, как при анализе по твердому графику, так и при фотометрическом интерполировании.

Линия марганца остается прежней — Мп 2933,063.

Для этих уточненных условий анализа были построены градуировочные графики по данным фотометрирования 10—15 эталонных производственных проб, тщательно проанализированных химическим мето-

отклонений спектрального анализа от химического при определении кремния и марганца в передельном чугуна (рис. 6) и в литейном чугуна (рис. 7).

Из этих кривых видно, что ошибки спектрального метода имеют случай-

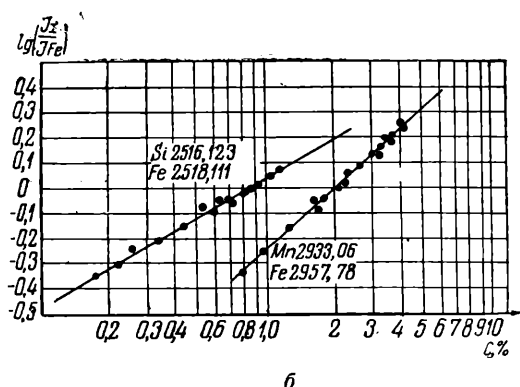
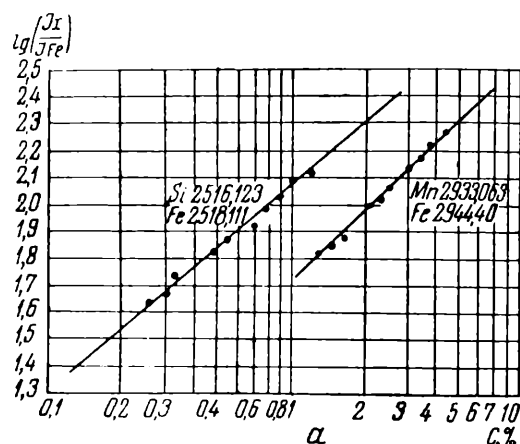


Рис. 4. Градуировочные графики для определения кремния и марганца в передельном чугуна:

а — метод фотометрического интерполирования;
б — метод твердого градуировочного графика

дом. Графики приведены на рис. 4 и 5. Каждое значение $\lg \frac{I_r}{I_{Fe}}$, нанесенное на графики, является результатом усреднения фотометрических измерений, выполненных на 10—12 спектрограммах, снятых на 5—6 пластинок.

Для окончательной проверки метода был выполнен параллельный химический и спектральный анализ 100 проб чугуна.

По этим данным были построены кривые распределения по величине

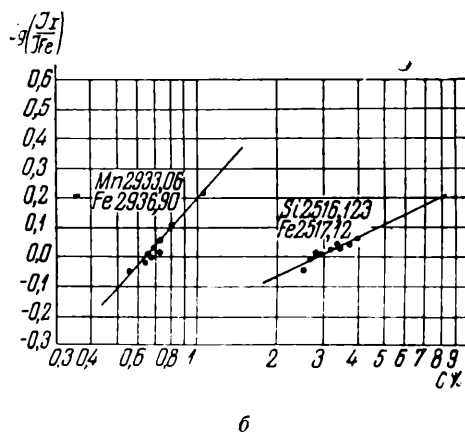
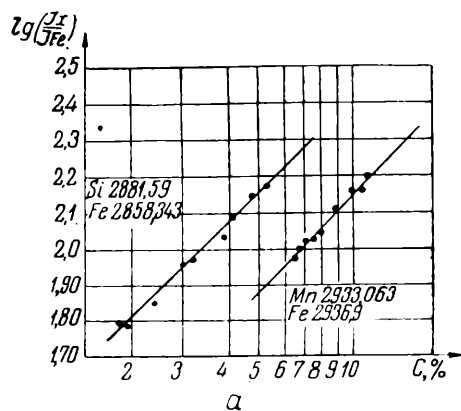


Рис. 5. Градуировочные графики для определения кремния и марганца в литейном чугуна:

а — метод фотометрического интерполирования;
б — метод твердого градуировочного графика

ный характер и хорошо подчиняются закону нормального распределения.

Данные о величине средних квадратичных абсолютных отклонений результатов спектрального анализа от результатов химического анализа (m) сведены в табл. 2.

Если учесть, что результаты химического анализа отягощены ошибками, лежащими при определении кремния в пределах $\pm 0,035$ — $0,07\%$ и при определении марганца в пределах $\pm 0,035$ — $0,05\%$, то нужно признать, что приведенные в табл. 2 расхождения между результатами

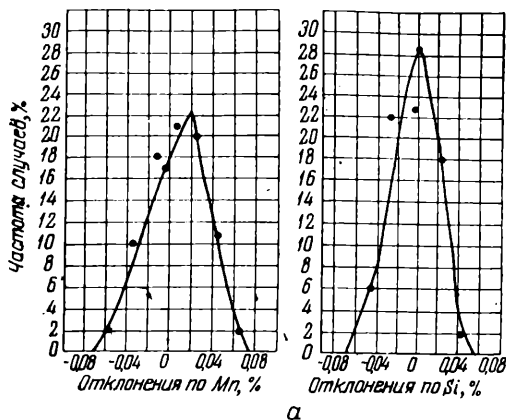


Рис. 6. Кривые распределения по величине отклонений спектрального анализа от химического при определении кремния и марганца в перелитом чугуна:

а — метод твердого градуировочного графика;
б — метод фотометрического интерполирования

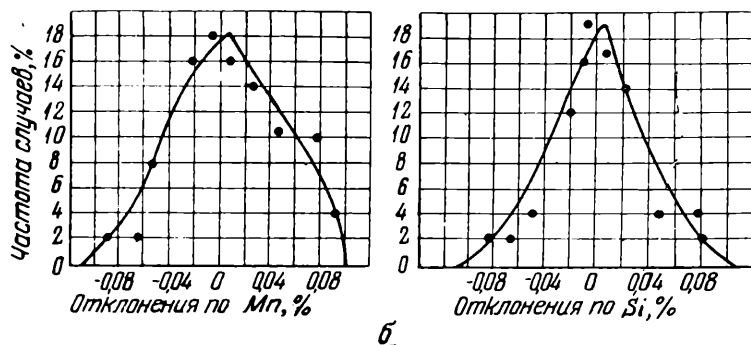
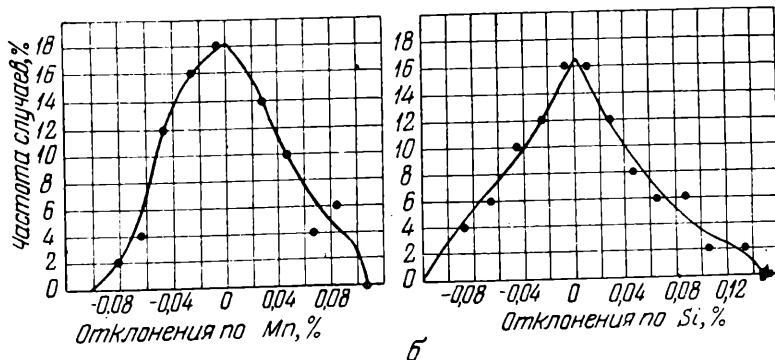
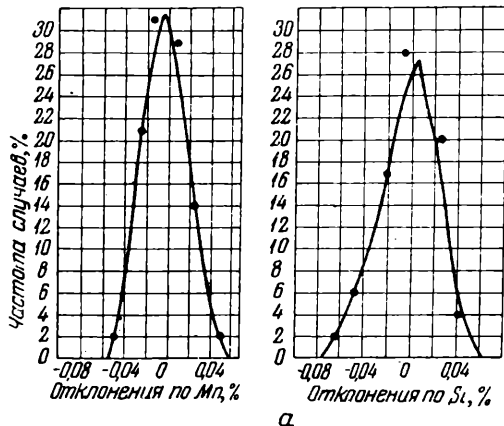


Рис. 7. Кривые распределения по величине отклонений спектрального анализа от химического при определении кремния и марганца в литейном чугуна:

а — метод твердого градуировочного графика;
б — метод фотометрического интерполирования



спектрального и химического методов свидетельствуют о большой точности спектрального анализа.

Таблица 2

Средние квадратичные отклонения результатов (%)

Метод анализа	Величина m при анализе передельного чугуна на содержание		Величина m при анализе литейного чугуна на содержание	
	марганца	кремния	марганца	кремния
Постоянный график . .	4,2	1,9	1,9	4,7
Фотометрическое интерполирование	6,3	2,0	2,4	5,5

Описанная методика в продолжение двух лет используется нами для анализа как литейного, так и передельного чугуна. Анализ проводится по способу фотометрического интерполирования. Сушка пластинок осуществляется при помощи настольного вентилятора. Продолжительность анализа составляет 25—30 минут.

Выводы

1. Металлографическое исследование образцов чугуна, отлитых в стандартную изложницу, показало неоднородность структуры таких образцов.

При отливке проб чугуна малого диаметра (5,5 мм) в изложницу большой массы получается однородная мелкозернистая структура чугуна.

2. Установлено влияние неоднородности структуры образца на воспроизводимость спектрального анализа.

При анализе образцов чугуна диаметром 5,5 мм с равномерной структурой отклонения результатов спектрального анализа от результатов химического анализа по кремнию и марганцу уменьшаются в три раза по сравнению с отклонениями, наблюдающимися для проб, отлитых в стандартную изложницу.

3. Спектральный анализ однородных проб передельного и литейного чугуна методом фотометрического интерполирования, а также методом твердого градуировочного графика, дает результаты с точностью, удовлетворяющей требованиям производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проект стандартных методов химического анализа чугунов и сталей. Изд. АН СССР, Институт металлургии (1944).
2. Л. Н. Филимонов, Заводская лаборатория, XV, 8 (1949).
3. Л. Н. Филимонов, Заводская лаборатория, XV, 10 (1949).
4. Л. В. Друцкая, Заводская лаборатория, XIV, 5 (1948).

А. Б. ШАЕВИЧ

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТАЛОНОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА БЕССЕМЕРОВСКИХ ЧУГУНОВ

(Лаборатория стандартных образцов при Уральском институте черных металлов)

Задачей работы являлось приготовление и исследование эталонов, предназначенных для спектрального анализа бессемеровских чугунов.

Приготовление материала эталонов и исследование его неоднородности

Помимо достаточной химической однородности, эталоны для спектрального анализа чугуна должны иметь однородную структуру, так

мные формы кокилей оказались в нашем случае непригодными, так как полученные в них отливки требуемой длины (100—120 мм) имели более или менее выраженную центральную пористость и раковины. После исследования нескольких форм кокилей мы остановились на новой конструкции, принцип которой показан на рис. 1. В нашем кокиле образцы расположены горизонтально с прибыльной частью по всей длине образца.

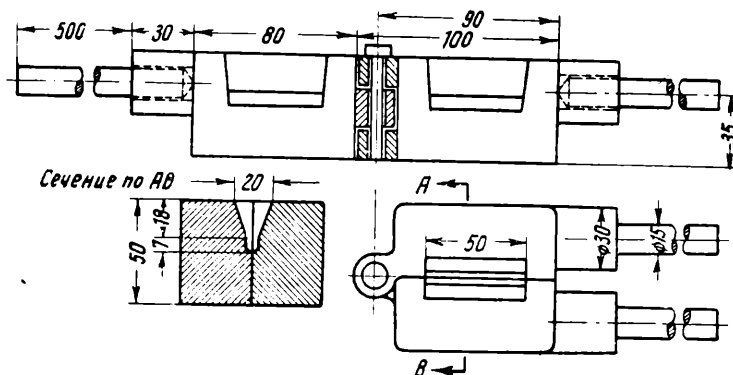


Рис. 1. Кокиль для отбора проб при проведении особо точных анализов: сверху кокиль в раскрытом виде, внизу — в закрытом (материал — Ст. 3)

как чугуны с различной структурой дают несовпадающие результаты спектрального анализа при одинаковом содержании определяемых элементов [1, 2]. Мы отказались от изготовления эталонов со структурой серого чугуна, так как в этом случае было бы труднее обеспечить стандартную структуру в эталонах и производственных пробах. Кроме того, воспроизводимость результатов при анализе неотбеленного чугуна оказалась несколько хуже, чем для отбеленного. Поэтому эталоны были изготовлены со структурой белого чугуна.

Следующим существенным вопросом, возникающим при изготовлении литых эталонов, является выбор формы кокиля. Обычно применяе-

Это практически устраняет ликвацию по сечению образца, выводит пористость и раковины в прибыльную часть и обеспечивает получение внизу плотного металла. Такая форма кокиля может быть рекомендована и при отливке литых эталонов для анализа других сплавов. В применяемый кокиль одновременно отливались 32 образца.

Эталонные сплавы были выплавлены в высокочастотной электропечи емкостью 180 кг. Всего из каждой плавки получалось 100—120 образцов. После удаления прибыльной части образцы обтачивались до диаметра 5,5 мм. Такой размер был выбран из условия получения отливки с однородной структурой при взятии производственных проб, отли-

ваемых в ряде случаев непосредственно в форме стержней, диаметр которых должен совпадать с диаметром эталонов.

С учетом условий выплавки и разливки, исследование неоднородности полученных сплавов было разделено на три вопроса:

а) исследование окисления по ходу разливки;

б) исследование тождественности структуры двух участков образца: части, расположенной ближе к центральному литнику, и части, удаленной от литника;

в) исследование местной неоднородности.

Исследования неоднородности ликвационного происхождения не производилось, так как конструкция кокиля исключала возможность развития ликвационных явлений по поперечному сечению эталонного образца. Не производилось также и исследования равномерности распределения элементов в объеме металла, так как условия выплавки (одновременная завалка всей шихты и перемешивание расплавленного металла под действием индукционных токов) обеспечивали необходимое постоянство состава плавки.

1. Для исследования влияния окисления элементов в процессе разливки были сопоставлены результаты спектрального анализа проб, отобранных в начале и в конце разливки каждой плавки.

Спектры каждой из сравниваемых двух проб поочередно фотографировались по сто раз, для чего были использованы три фотопластинки. По результатам съемки были вычислены средние значения относительных почернений по каждой из трех пластинок: $\Delta S'_1$, $\Delta S'_2$ и $\Delta S'_3$ — для первой пробы, $\Delta S''_1$, $\Delta S''_2$, $\Delta S''_3$ — для второй. Далее были подсчитаны средние значения относительных почернений по трем пластинкам.

$$\Delta S'_{cp} = \frac{\Sigma \Delta S'}{3} \quad \text{и} \quad \Delta S''_{cp} = \frac{\Sigma \Delta S''}{3},$$

соответственно для первой и второй проб, а также найдена разность значений $\Delta S'_{cp}$ и $\Delta S''_{cp}$.

Разность $\Delta S'_{cp} - \Delta S''_{cp}$ можно рассматривать как некоторое изменение величины

$$\frac{\Delta S'_{cp} + \Delta S''_{cp}}{2}.$$

Зная тангенс угла наклона градуировочного графика K , можно выразить изменение концентрации в зависимости от изменения величины $\frac{\Delta S'_{cp} + \Delta S''_{cp}}{2}$, пользуясь известным соотношением [3]:

$$\frac{C' - C''}{C} = \frac{2,3}{K} (\Delta S'_{cp} - \Delta S''_{cp}) \cdot 100,$$

где $C = \frac{C' + C''}{2}$, а $\frac{C' - C''}{C}$ — изменение концентрации в относительных процентах.

Найденная величина $\frac{C' - C''}{C}$ характеризует изменение концентрации в процессе разливки. Однако она установлена с определенной погрешностью, которую необходимо учитывать. Вычисление этой погрешности было произведено следующим образом.

Были вычислены в единицах почернений абсолютные значения стандартных погрешностей единичного измерения при установлении величин $\Delta S'_1, \Delta S'_2, \Delta S'_3$ и $\Delta S''_1, \Delta S''_2, \Delta S''_3$: m'_1, m'_2, m'_3 и m''_1, m''_2, m''_3 и найдены их средние значения:

$$m'_{cp} = \frac{\Sigma m'}{3} \quad \text{и} \quad m''_{cp} = \frac{\Sigma m''}{3}.$$

Величины m'_{cp} и m''_{cp} были затем выражены в относительных процентах как погрешности σ'_p и σ''_p единичного измерения при определении концентраций (см. [3]). Очевидно, что погрешности результатов определения величин $\Delta S'_{cp}$ и $\Delta S''_{cp}$ будут

$$\frac{\sigma'_{cp}}{\sqrt{n}} \quad \text{и} \quad \frac{\sigma''_{cp}}{\sqrt{n}},$$

где n — общее число измеренных спектров каждой пробы, в данном случае $n = 100$, а погрешность определения величины $\Delta S'_{cp} - \Delta S''_{cp}$

$$\sigma_p = \sqrt{\left(\frac{\sigma'_{cp}}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma''_{cp}}{\sqrt{n}}\right)^2}.$$

Раздельное вычисление погрешностей m' и m'' для каждой пластинки позволило исключить систематические погрешности, вносимые нестандартностью свойств и обработки каждой фотопластинки. С учетом этого можно принять, что погрешность в определении величины $\frac{C'-C''}{C}$ определяется погрешностью σ_p .

В нашем случае величины σ_{cp} и σ_{cp}'' составляли 0,4—0,5% относит., а величина σ_p — 0,7% относит. Следовательно, величина $\frac{C'-C''}{C}$ вычислялась с наибольшей погрешностью $3\sigma_p = 2\%$ относит. Таким образом, основываясь на принятой в работе методике, мы лишь в том случае могли бы достоверно утверждать наличие заметного окисления образцов, когда величина $\frac{C'-C''}{C}$ превысила бы 2% относит.

Во всех исследованных плавках для изготовления эталонов $\frac{C'-C''}{C} < 2\%$ относит. Следовательно, можно констатировать, что неоднородность этого вида в исследованных партиях эталонов находится в пределах погрешности результатов ее измерения.

2. Далее было проведено сопоставление состава двух участков образца — части, расположенной ближе к центральному литнику, и части, удаленной от литника. Необходимость такой проверки была вызвана несколько отличными условиями застывания металла в различных участках кокиля, что могло повести к несовпадению результатов спектрального анализа. Спектральное исследование по методике, аналогичной описанной выше для изучения влияния окисления, а также металлографическое исследование, показали однородность сравниваемых участков образцов.

3. Величина случайной погрешности σ_n , вносимой местной неоднородностью, была проверена при помощи соотношения:

$$\sigma_n = \sqrt{\sigma_\Sigma^2 - \sigma_p^2},$$

где σ_Σ — суммарная случайная погрешность единичного измерения для исследуемого образца, складывающаяся из погрешности σ_n и прочих случайных погрешностей при проведении спектрального анализа. Можно принять, что величина последних погрешностей равна погрешности σ_n метода при анализе идеально однородных образцов.

Величина σ_n была определена путем многократной съемки спектров исследуемых образцов, переведенных в раствор. Средняя величина σ_n оказалась равной 3—3,5% относит. При вычислении величины σ_n необходимо убедиться, что величины σ_Σ и σ_n установлены достаточно надежно и различие между ними не является случайным из-за недостаточной точности установления значений этих величин. С этой целью были найдены величины σ_Σ^2 и σ_n^2 (дисперсии) и их отношение

$$\sigma_\Sigma^2 / \sigma_n^2 \leq T.$$

При выполнении условия

$$\frac{\sigma_\Sigma^2}{\sigma_n^2} \leq T,$$

где T — величина, зависящая от числа наблюдений при доверительной вероятности 0,05 [4], различие дисперсий (а значит и величин σ_Σ и σ_n) считалось несущественным. Оказалось, что таким образом вычисленная погрешность $\sigma_n \leq 4\%$ относит.

Исследование взаимной согласованности эталонов и их соответствия производственным пробам.

Стандартная методика анализа

По данным химического анализа, проведенного в Лаборатории стандартных образцов и в лабораториях Украинского института металлов, Свердловского филиала Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии, Кузнецкого металлургического комбината, Верх-Исетского завода и Уральского завода тяжелого машиностроения, эталоны VII комплекта имеют состав, приведенный в таблице.

Спектральное исследование взаимной согласованности эталонов и их соответствия производственным пробам было проведено в Лаборатории стандартных образцов, лабораториях Московского института стали и Свердловского филиала Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии¹.

*Химический состав эталонов
VII комплекта (%)*

№ эталонов	Mn	Si	C	S	P
70	0,43	0,83	(3,44)	(0,026)	(0,043)
71	0,77	1,40	(3,36)	(0,024)	(0,071)
72	1,09	1,65	(3,56)	(0,022)	(0,072)
73	1,31	0,69	(3,55)	(0,024)	(0,049)
74	1,98	2,23	(3,37)	(0,021)	(0,074)

Примечание. Цифры, взятые в скобки, — ориентировочные и приведены для характеристики общего состава эталонов.

В результате проверки была установлена удовлетворительная взаимная согласованность эталонов

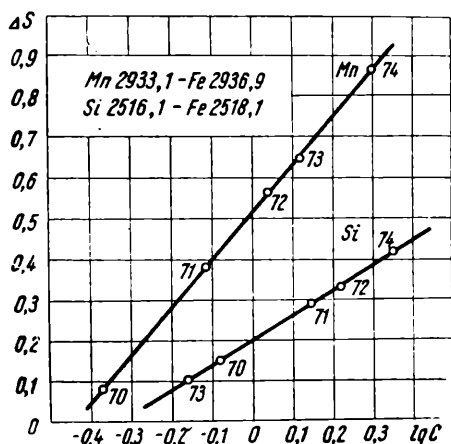


Рис. 2. Градуировочные графики для определения кремния и марганца в чугунах с применением эталонов VII комплекта

(рис. 2), а также удовлетворительное совпадение результатов спектрального анализа, в котором ис-

пользовались исследуемые эталоны, с данными химического анализа.

На основании проведенных исследований представляется возможным рекомендовать следующую методику спектрального анализа бессемеровских чугунов марок Б1 и Б2 (ГОСТ 805—49).

Условия съемки спектров²: спектрограф ИСП-22, ширина щели — 0,015—0,020 мм. Положение источника света:

а) при работе с трехлинзовой конденсорной системой — на стандартном расстоянии, указанном в инструкции по применению спектрографа ИСП-22; промежуточная диафрагма высотой 5 мм; б) при работе без конденсора — на расстоянии 15—25 см от щели (расстояние подбирается так, чтобы фотометрируемые линии находились в нормальной области почернений).

Источник света — генератор ИГ-2 (емкость 0,01 мкф, самоиндукция 0,01 мГн, задающий искровой промежуток — 3 мм, рабочий — 1,5 мм). Время предварительного обжига — 40—60 сек. Время съемки при работе без конденсора — 60 сек. При работе с конденсором время съемки подбирается из расчета получения почернений фотометрируемых линий, лежащих в нормальной области.

Фотопластинки — НИКФИ, спектральные типа 1 или диапозитивные фабрики № 2, чувствительностью 0,25 по ГОСТ 2817—50. Проявитель — стандартный. Аналитические пары линий: Mn 2933,06 — Fe 2936,90 и Si 2516,12 — Fe 2518,10.

Верхний электрод — спектрально чистый уголь диаметром 5—6 мм, заточенный на усеченный конус с углом около 45° и диаметром площадки — 0,5—1 мм, или медный стержень диаметром 5—6 мм, заточенный на полусферу. Нижний электрод — эталон или проба диаметром 5,5 мм, залитая в кокиль (рис. 3), обеспечивающий получение пробы с одно-

¹ В проведении исследования принимали участие: Т. Б. Еднерал, Р. И. Гуткина, В. С. Калмыкова, В. Г. Корицкий, Т. Н. Шарова и А. И. Чернова.

² Условия съемки спектров при работе без конденсора разработаны в лаборатории спектрального анализа Московского института стали под руководством В. Г. Корицкого.

родной структурой белого чугуна. Проба анализируется со стороны, противоположной прибыльной части отливки. При проведении особо точных анализов, для получения наиболее плотных отливок, рекомендуется

Выводы

1. Изготовлен и исследован VII комплект эталонов для спектрального анализа бессемеровских чугунов, имеющих состав по ГОСТ 805—49,

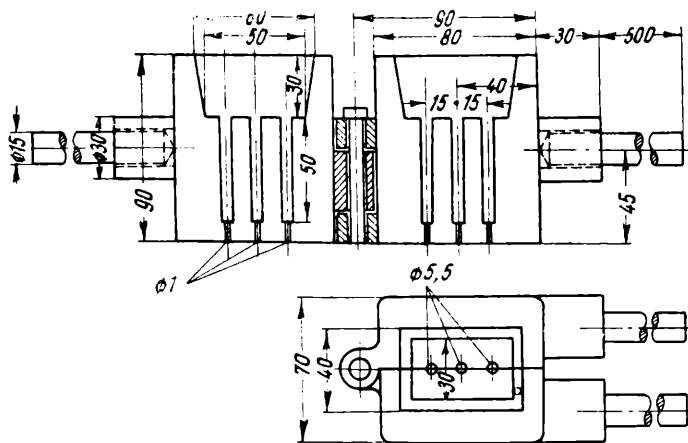


Рис. 3. Кокиль для отбора проб при экспресс-анализе чугуна: вверху — кокиль в раскрытом виде, внизу — в закрытом (материал — Ст. 3)

применение кокиля с горизонтальным расположением образцов (см. рис. 1). В этом случае нижняя часть отливки обтачивается до диаметра 5,5 мм.

При отборе проб, обеспечивающих получение отбеленного чугуна, можно допустить применение эталонов VII комплекта для анализа нелегированных чугунов других марок с содержанием кремния 0,7—2,2% и марганца 0,4—2,0%.

и нелегированных чугунов других марок, имеющих аналогичный состав.

2. Предложена конструкция кокиля для изготовления литых эталонов и анализируемых проб, обеспечивающая получение плотных образцов.

3. Предложена методика спектрального анализа чугунов, основанная на использовании стандартной отечественной аппаратуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Р. Стриганов, Заводская лаборатория, V, 6, 31—37 (1936).
2. Л. Н. Фильмонов, Заводская лаборатория, XV, 10, 1178—1193 (1949).
3. В. К. Прокофьев, Фотографические методы спектрального анализа, Гостехиздат, ч. II, стр. 215 (1951).
4. В. Н. Романовский, Применение математической статистики в опытно-деле, Гостехиздат, стр. 99 (1947).

В. В. ПАЛИМОВ, Н. И. КАМБУЛАТОВ и К. И. ИОНОВА

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ МАРТЕНОВСКИХ ШЛАКОВ
НА СТИЛОМЕТРЕ ПО ХОДУ ПЛАВКИ¹

(Казахский металлургический завод)

Ниже описана методика стилометрического экспресс-анализа основных мартеновских шлаков по ходу плавки, применяемая нами в течение полутора лет. Методика была разработана на основании литературных данных [1—3].

Для анализа готовятся прессованные таблетки из порошковой меди и шлака, смешанных в отношении 1:1. Перемешивание производится в механической ступке. Рабочая поверхность таблетки имеет форму полусферы. Постоянным электродом служит пруток латуни диаметром 8 мм, заточенный на плоскую площадку.

Источник возбуждения — конденсированная искра по обычной схеме, емкость 0,01 мкф, самоиндукция — 10 витков, сила тока 2,7—3,0 а, расстояние между электродами 4 мм. Время предварительного обсыкивания 1 мин. Порядок определения принят следующий: основность v , FeO^* , CaO .

Для анализа выбраны пары линий, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Аналитические линии

Определяемая величина	Длина волны, Å
Основность $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	Ca I 6439,07
	Si II 6347,01
[CaO]	Ca I 5270,276*
	Cu I 5292,52
[FeO]	Fe I 5328,05
	Cu I 5292,52
* На линию Ca накладывается линия Fe 5269,541.	

¹ В работе принимали участие М. П. Сундарцев, А. В. Швецова, Д. И. Козлов, Н. В. Асмус, Л. П. Туренкова и П. Д. Семенова.

* Везде имеется в виду общее, а не закисное железо.

При таком выборе можно анализировать шлаки, имеющие следующий состав: 25—46% CaO ; 4—20% FeO ; основность 1,20—3,2.

Здесь следует заметить, что анализ на CaO можно проводить только при содержании $\text{FeO} \leq 15,0\%$. Далее оказалось, что при основности $> 3,2$ ошибки анализа заметно возрастают и достигают больших значений при основности $\geq 4,0$. Объясняется это, повидимому, влиянием фона сплошного спектра. Для нашей задачи такое ограничение в определении основности не имеет существенного значения, так как пробы с основностью $> 3,2$ в практике работы наших печей встречаются крайне редко. При содержании $\text{CaO} < 25,0\%$ определение основности тоже становится затруднительным из-за значительного фона.

Сопоставление результатов химического и спектрального анализов, проведенное на большом количестве проб, показало, что спектральный анализ характеризуется вероятными ошибками, указанными в табл. 2.

Таблица 2

Вероятные ошибки анализа

Определяемая величина	Вероятная ошибка стилометрического анализа	Ограничения
Основность $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	4,0	Для проб с основностью 1,2—3,2
[CaO]	3,6—5,1	При содержании $\text{Fe} \leq 15,0\%$
[FeO]	6,7	Для проб с содержанием 4—20% FeO

В табл. 3 приведены материалы, характеризующие частоту распре-

ления ошибок. Подсчет критерия согласия по Пирсону показывает, что отклонение от закона Гаусса для всех определяемых компонентов пробы носит случайный характер.

Воспроизводимость результатов анализа существенно зависит от однородности шлака; для некоторых образцов шлака систематически получается плохая воспроизводимость. В табл. 4 приведены результаты, характеризующие воспроизводимость семи разных проб шлака. Материалы, приведенные в этой таблице, подсчитаны по результатам анализа, выполненного тремя лаборантами; причем анализы производились с длительными перерыва-

Таблица 3

Частота распределения ошибок

Интервал величины ошибки в долях квадратичной ошибки	Количество ошибок, лежащих в интервале величин, указанных в первой колонке (в %)			
	по Гауссу	по данным опыта		
		при определении φ	при определении CaO	при определении FeO
0—0,67	50	47,2	53,2	52
0,67—1,00	18	12,8	14,3	12,4
1,00—1,40	16	15,7	11,7	18,7
1,40—2,00	11	13,0	14,3	10,4
2,00—2,56	4	6,5	5,2	6,3
2,56—3,00	0,77	2,9	1,3	—
3,00—4,00	0,27	—	—	—

Таблица 4

Воспроизводимость результатов анализа на стилометре

№ проб	Определяемая величина	$\sigma = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	[CaO]	[FeO]
2708/1	Химический анализ	1,45	37,5	5,4
	Стилометрический анализ из 14 определений	1,57	36,5	6,3
	Воспроизводимость σ (вероятная ошибка анализа), %	2,37	2,18	9,3
1944/2	Химический анализ	1,43	38,4	8,1
	Стилометрический анализ из 10 определений	1,53	37,1	8,48
	σ , %	3,60	1,10	9,0
1136	Химический анализ	3,0	39,9	14,5
	Стилометрический анализ из 13 определений	2,90	41,6	14,7
	σ , %	1,65	1,24	2,22
101	Химический анализ	2,90	40,7	15,5
	Стилометрический анализ из 15 определений	2,73	41,0	14,8
	σ , %	1,79	0,48	2,15
2495/3	Химический анализ	2,40	41,7	12,7
	Стилометрический анализ из 11 определений	2,38	40,0	12,4
	σ , %	1,61	0,88	2,02
2674/2	Химический анализ	2,60	36,0	20,7
	Стилометрический анализ из 10 определений	2,60	—	18,9
	σ , %	1,70	—	3,43
2674/5	Химический анализ	2,40	31,4	22,4
	Стилометрический анализ из 15 определений	2,65	—	19,3
	σ , %	1,28	—	4,14
	σ среднее (по всем 7 пробам), %	2,0	1,2	4,7

ми,—накопление данных продолжалось около 2 мес.

Результаты, приведенные в таблице, показывают несколько лучшую воспроизводимость, чем в реальных условиях аналитической работы, выполняемой со значительно большей скоростью.

Обращает внимание существенная разница в величинах воспроизводимости для разных проб. Эту разницу нельзя объяснить случайными ошибками, неизбежными при определении воспроизводимости по малому числу анализов. Квадратичная ошибка s в определении ошибки σ по небольшому числу проб — n равна [4]

$$s = \frac{\sigma}{\sqrt{2n}}.$$

Для результатов определения воспроизводимости σ по данным серий измерений, каждая из которых содержит 10 анализов какой-либо пробы, мы с вероятностью 0,95 можем ожидать, что квадратичные ошибки для каждой серии будут различаться между собой на величину, не превышающую $s = 0,45 \sigma$.

В этой же таблице мы имеем ряд случаев, когда воспроизводимость результатов для той или иной пробы отклоняется от средней величины воспроизводимости, подсчитанной по измерениям 7 проб, значительно больше, чем на 45%. Этот факт нужно, повидимому, объяснить крайней неоднородностью некоторых проб шлака. Полученные нами результаты показывают, далее, плохую воспроизводимость анализа на FeO. Принимая во внимание, что FeO определяется по линиям, лежащим в зеленой части спектра, а основность — по линиям, расположенным в красной части, где при значительно менее благоприятных условиях фотометрирования мы имеем в два раза лучшую воспроизводимость результатов анализа, следует заключить, что ошибки на FeO не определяются ошибками фотометрирования. С плохой воспроизводимостью при анализе на FeO в некоторых шлаках мы встречались также при спектрографическом методе определения [5].

Пользуясь данными табл. 2 и 4, получаем следующие величины для ошибок, обусловленных влиянием «третьих элементов»: при определении v — 3,5%; CaO — 3,4—5,0%; FeO — 4,8%.

При спектрографическом анализе шлаков, при работе по графикам, не исправленным на влияние «третьих элементов», соответствующие ошибки равны: для v — 3,5% **; FeO — 4,24%, т. е. соответствие очень хорошее. Таким образом, мы имеем хорошее совпадение данных о влиянии «третьих элементов», полученных двумя независимыми приемами анализа.

Влияние «третьих элементов» создает особые трудности при анализе на CaO, так как на линию кальция накладывается линия железа.

Однако даже в том случае, когда определение CaO выполняется для проб, содержащих менее 15% FeO, ошибки анализа при нестандартном составе пробы могут оказаться значительными. Например, для необычных для нас проб, содержащих мало FeO и MnO (4—5% FeO; 5—7% MnO), результаты анализа оказываются заниженными (35% CaO вместо 40% и т. д.). Интересно, что ошибки определения CaO существенно зависят от шлакового режима печей. Например, в начале нашей работы, когда шлаковый режим был неустановившимся и состав шлака колебался в очень широких пределах, мы имели по CaO ошибку 5,1%, в дальнейшем, когда шлаковый режим был стабилизирован, ошибка снизилась до 3,6%.

Анализ шлаков, включая измещение пробы и подготовку ее для анализа, занимает в среднем 12 мин.

Мы считаем полезным сообщить о принятой нами организации работы лаборанта. Лаборант за время доводки плавки (1,0—1,5 час.) делает 6—7 анализов марганца в сталях на стилоскопе по методике [1], одно определение меди в металле и два анализа шлака (один анализ пробы, взятой сразу же после расплав-

** Имеется в виду спектрографическое определение основности путем измерения интенсивности линий кальция и кремния.

ления, второй — взятой перед выпуском).

Систематический контроль правильности стилометрических анализов шлака производится на спек-

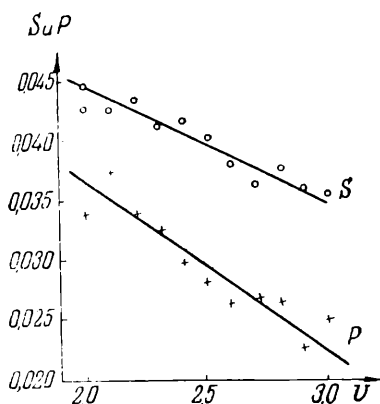


Рис. 1. Связь между основностью шлака перед выпуском и содержанием серы и фосфора в маркировочной пробе

трографе (контролируется 10% всех проб), отдельные пробы проверяются химически.

Пользуясь весьма большим количеством проб шлаков, проанализированных стилометрически, легко удалось установить корреляцию между величиной основности и внешним видом шлаковой лепешки. Этим визуальным признакам определения основности обучены цеховые работники (мастера, сталевары, контролеры ОТК). Опыт показывает, что визуальный метод контроля основности по виду лепешек может поддерживаться на должном уровне только при непрерывной массовой, и главное, достаточно быстрой количественной проверке состава шлаковых проб. Эта проверка в нашей лаборатории осуществляется стилометрическим анализом.

Кроме химической проверки результатов стилометрического анализа, мы провели также технологическую проверку. Для этого на большом материале (от 700 до 1200 плавов) были составлены корреляционные кривые, связывающие процессы дефосфорации и десульфурации металла с величиной основности. На

рис. 1 показана корреляция содержания серы и фосфора с величиной основности последнего шлака. Пользуясь корреляционной кривой для серы, можно в плавке, по заданной основности последнего шлака, определить содержание серы в маркировочной пробе. Подсчет показывает, что такое определение по данным спектрального анализа можно сделать с вероятной ошибкой 8%. Если бы анализ основности производился самым тщательным химическим методом, то мы получили бы корреляционную связь, характеризующуюся вероятной ошибкой 7%.

На рис. 2 приведен пример корреляции между содержанием FeO в шлаке и основностью при содержании углерода в стали в пределах 0,15—0,28%; там же для сопоставления приведена аналогичная кривая, взятая из литературных данных [6]. Приведенные примеры, полученные на большом материале, показывают полное соответствие между результатами стилометрического анализа и технологией мартеновского процесса.

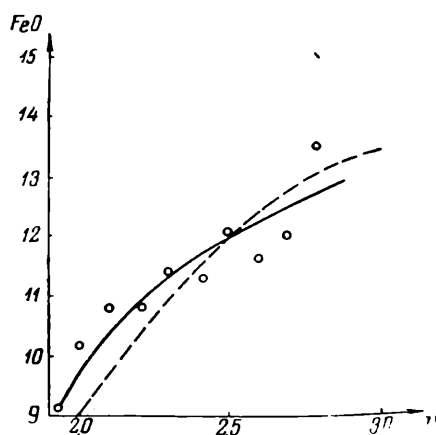


Рис. 2. Связь между основностью u последнего шлака и содержанием в нем FeO . Сплошная кривая — результаты измерений при содержании углерода в металле 0,15—0,28%. Пунктирная кривая — литературные данные для концентрации углерода 0,20%

Несмотря на это, внедрение стилометрического анализа вызывает серьезные возражения со стороны ряда работников. Так, было прекращено внедрение стилометрического

анализа на Кузнецком металлургическом комбинате. В 1950 г. появилась статья металлургов Магнитогорского металлургического комбината [7], направленная, хотя и косвенно, против стилометрического анализа.

С аналогичными высказываниями приходилось сталкиваться и нам при внедрении работы. Возражения сводятся к ссылке на недостаточную точность анализа. Поэтому рассмотрим более тщательно этот вопрос. Если за максимально допустимую ошибку, согласно табл. 3, условно считать 2,5 квадратичных, то по данным табл. 2 мы должны считать неизбежными следующие ошибки при определении: FeO —25%, CaO —14—15%, v —15% и ожидать их появления с вероятностью 0,05.

Такие значительные ошибки обычно легко обнаружить или по внешнему виду шлаковой лепешки, или

по технологическому несоответствию шлака и процесса плавки (корреляции, приведенные на рис. 1 и 2, и им подобные). Соответствующие пробы шлаков подвергаются контрольному анализу.

Таким образом, контроль спектрального анализа проводится лишь по пробам, анализ которых заведомо имеет большие ошибки. Естественно, что сопоставление результатов спектрального и химического анализов, при недостаточно внимательном ознакомлении с обстоятельствами отбора проб, создает искаженное представление об истинной точности спектрального метода.

Несмотря на эти замечания, направленные против недостаточно обоснованной критики спектрального метода, задачу повышения точности стилометрического анализа нужно считать весьма актуальной.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Штутман, Известия АН СССР, серия физическая, XII, 4, 444 (1948).
2. И. М. Веселовская, Заводская лаборатория, XIII, 2, 219 (1947).
3. К. А. Шистерман и З. А. Усталова, Заводская лаборатория, XIV, 4, 500 (1948).
4. Эгон Пирсон, Статистические методы в применении к стандартам и к контролю качества продукции в промышленности (1939).
5. В. В. Налимов и К. И. Ионов, Заводская лаборатория, XVIII, 3, 305 (1952).
6. Г. Н. Ойкес и К. Г. Трубин, Металлургия стали (1951).
7. С. А. Шнееров, В. Г. Гарченко, Е. И. Дикштейн, М. В. Слюдилов и А. Т. Трифонов, Сталь, 6, 506 (1950).

А. Н. БРОНШТЕЙН и Л. М. ИВАНЦОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕЛЕНА В СЕРЕ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

(Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов)

В настоящей работе рассматриваются приемы качественного и количественного определения селена, присутствующего в сере в качестве примеси, методом спектрального анализа.

Число работ, посвященных спектральному определению селена в различных объектах, весьма ограничено. По данным А. К. Русано-

ва [1], чувствительность анализа руд на селен по ультрафиолетовым (3500—2500 Å) линиям спектра дуги составляет несколько десятых долей процента. С. А. Боровик [2], применивший для возбуждения спектра селенсодержащих проб низко-вольтовую искру, называет в качестве предельной концентрации 0,05%.

Известно несколько работ [3, 4, 5], рассчитанных на использование специальных источников возбуждения, способов регистрации спектра, а также введения вещества в разряд.

Нами исследовалась чувствительность определения селена в сере, при использовании спектральных линий, лежащих в широком интервале длин волн — 5800—1850 Å. Широко варьировались также источники света и методы введения пробы в разряд. Были испытаны дуга переменного тока при силах тока от 1 до 10 а, дуга переменного тока с прерывателем в цепи поджига при силах тока от 15 до 40 а и низковольтная искра [6]. Введение проб в разряд осуществлялось как набивкой в угольные и металлические электроды, так и нанесением пробы на движущийся нижний электрод. Пробами служили синтетические смеси серы с селеном. Фотографирование видимой области спектра (5800—4000 Å) производилось на спектрографе ИСП-51, ультрафиолетовой — на спектрографе ИСП-22 (4000—2050 Å) и малой модели Хильгера (2100—1850 Å).

Дуговые видимые линии селена 4742,25; 4739,03 и 4730,78 Å возбуждаются в спектре всех трех источников при условии, что пробы содержат не менее 10% селена. Наиболее чувствительные искровые видимые линии селена 5227,51 и 5175,98 Å присутствуют в спектре низковольтной искры при концентрации селена в сере не менее 1%. В дуге с прерывателем абсолютная чувствительность этих линий еще ниже. Из ультрафиолетовых линий селена, лежащих в интервале длин волн 4000—2100 Å, наибольшей абсолютной чувствительностью обладает линия 2413,52 Å. Она возбуждается в дуге с прерывателем при концентрации селена 0,1%, а в дуге переменного тока и низковольтной искре — при содержании селена не менее 1%.

Наличие селена как примеси в сере наиболее надежно устанавли-

вается по линиям селена 2062,79 и 2039,85 Å. Чувствительность определения по этим линиям во всех трех источниках света составляет 0,01% при введении проб набивкой в медные электроды. При замене медных электродов на угольные и возбуждении спектра в дуге переменного тока удается уверенно обнаружить селен, присутствующий в сере в концентрации 0,0005%. При этом приходится учитывать, что оптика большинства экземпляров спектрографа ИСП-22 практически не пропускает свет с длиной волны 2040 Å и заметно поглощает свет с длиной волны 2060 Å.

Поэтому при возбуждении спектра в дуге переменного тока при силе тока 5—10 а получение спектрограмм на спектрографе ИСП-22 требует весьма длительной экспозиции. Для приборов малой модели при тех же условиях возбуждения время экспозиции сокращается до 60—90 сек. Применение угольных электродов требует многократной набивки проб серы в электрод в продолжение одной экспозиции.

Исходя из изложенного, мы разработали три варианта методики. Два варианта рассчитаны на возбуждение спектра в медных электродах в дуге переменного тока с прерывателем при введении серы набивкой в нижний электрод. В первом из этих вариантов в качестве аналитической выбрана линия селена 2062,79 Å. Фотографирование спектра производится на спектрографе ИСП-22.

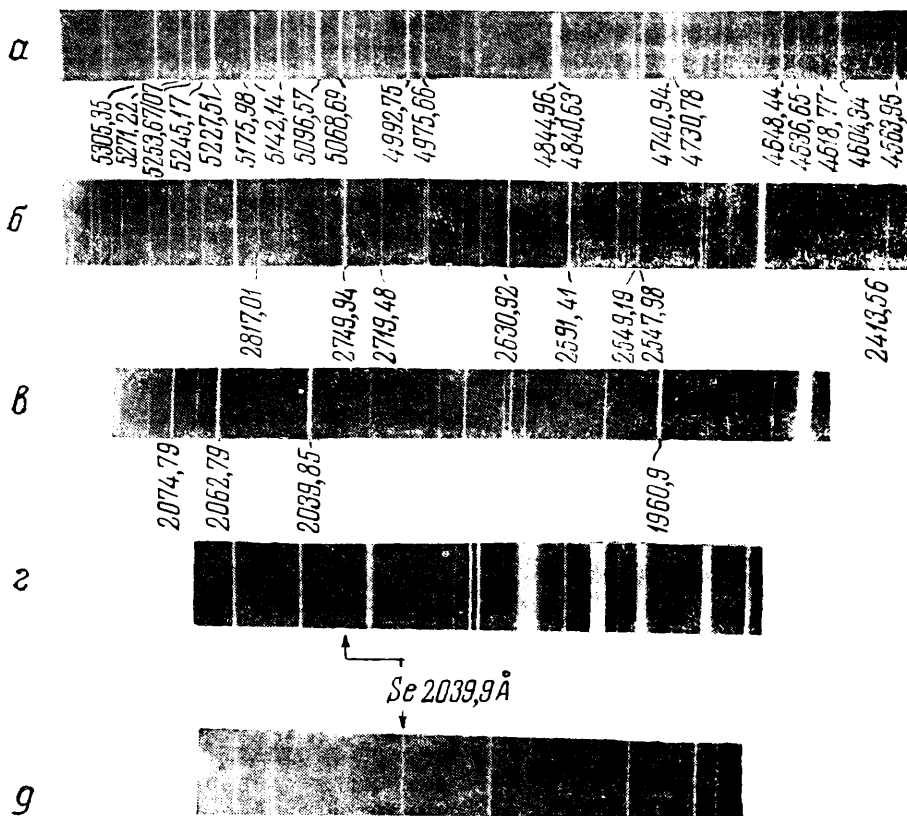
Во втором — аналитической линией служит линия селена 2039,85 Å, а в качестве спектрального аппарата применяется спектрограф малой модели, хорошо пропускающий эту область спектра. Линия 2062,79 Å не использована во втором варианте методики, так как прибором малой модели она разрешается от близлежащей линии меди 2062,49 Å только при очень узкой щели.

Третий вариант методики рассчитан на определение концентраций селена ниже 0,01% также по линии

2039,85 Å. В этом случае пробы вводятся набивкой в угольные электроды, а источником возбуждения спектра служит сильноточная дуга переменного тока без прерывателя. Для получения нормально экспонированного спектра достаточно наполнить серой канал в угле один раз.

Выбор элемента сравнения при определении селена в сере весьма затруднителен. Очень большое чис-

сравнении линии селена с фоном. Кроме того, как показал опыт, при сравнении линии селена с фоном результат анализа не зависит от длительности экспозиции и весового количества вводимой в электрод серы, при условии неполного сгорания пробы. По этим причинам во всех трех вариантах методики в качестве элемента сравнения был принят фон вблизи аналитической линии.



Рабочие участки области спектра при разных источниках возбуждения:

a и *б* — видимые и ультрафиолетовые линии селена, наблюдаемые в спектре низковольтной искры; *в* — наиболее чувствительные линии селена (дуга переменного тока между угольными электродами); *г* — линия селена 2039,9, наблюдаемая в спектре серы при содержании селена 0,02% (дуга с прерывателем в цепи поджига, сера введена в нижний медный электрод); *д* — линия селена 2039,9, наблюдаемая в спектре серы при содержании селена 0,001% (дуга переменного тока между угольными электродами)

ло элементов имеет в области 2100 Å достаточно удобные и свободные от наложения линии, но большинство из этих элементов присутствует в виде загрязнений в сере или в материале электродов. При сравнении линии селена с линиями висмута и фосфора, вводимых в серу в виде различных соединений, ошибка анализа получается большей, чем при

Условия проведения анализа для каждого из трех вариантов методики приведены в табл. 1.

На рисунке приведены фотографии рабочих участков спектра серы при разных источниках возбуждения и различном материале электродов.

Обе линии селена 2062,79 и 2039,85 Å обнаруживают хорошую

Таблица 1

Условия, выбранные для спектрографического определения селена в сере

Условия работы	1-й вариант	2-й вариант	3-й вариант
Аналитическая линия	Se 2062,79	Se 2039,85	Se 2039,85
Источник возбуждения спектра	Дуга переменного тока с прерывателем в цепи поджига	Дуга переменного тока	
Соотношение длительности вспышки и паузы между вспышками	1 : 10	1 : 10	—
Сила тока, <i>a</i>	20	18	18
Межэлектродный промежуток, <i>мм</i>	3	3	3
Нижний электрод	Медный цилиндр диаметром 12 <i>мм</i> с чашкообразной лункой глубиной 8—10 <i>мм</i>	Угольный стержень диаметром 6 <i>мм</i> с цилиндрическим каналом диаметром 3,5 <i>мм</i> и глубиной 15 <i>мм</i>	
Верхний электрод	Медный цилиндр 8 <i>мм</i> , заточенный на полусферу	Угольный стержень диаметром 6 <i>мм</i> , заточенный на полусферу	
Спектральный прибор	ИСП-22	Спектрограф малой модели, хорошо пропускающий свет длиной волны 2040 Å	
Ширина щели, <i>мм</i>	0,01	0,03	0,03
Фотопластинки	Спектральные, тип III		
Интервал определяемых концентраций, %	0,009—0,15		0,001—0,009

концентрационную чувствительность.

Линия 2062,79 Å свободна от наложений линий примесей, которые могут присутствовать в сере и электродах. С близко расположенной искровой линией меди 2062,49 Å эта линия разрешается на приборе ИСП-22 при ширине щели в 0,01 *мм*.

На линию селена 2039,85 Å, согласно данным таблиц спектральных линий¹, могут накладываться

¹ Значения длин волн приведены по таблицам Гаррисона.

линии теллура 2039,79 Å и цинка 2040,00 Å. Линия теллура не возбуждается в указанных условиях в образцах серы, содержащих меньше 10% теллура. Линия цинка 2040,00 Å

и линия селена 2039,85 Å разрешаются на приборе малой модели даже при ширине щели в 0,03 *мм*. Однако эта линия селена на спектрограммах полностью совпадает с линией сурьмы, имеющей по табличным данным длину волны 2039,60 Å.

Повидимому, табличное значение длины волны одной из указанных линий недостаточно точно.

Определение селена велось по методу трех эталонов. Спектр фотографировался на пластинках НИКФИ тип III, как единственно пригодных для работы в области спектра короче 2300 Å. Прямолинейный участок характеристической кривой этих пластинок для света с длиной волны 2100 Å начинается с почернений 1,2. Поэтому работа велась по методу преобразования почернений.

Эталон, охватывающий интервал концентраций от 0,006 до 0,13%, были приготовлены следующим способом. Из навесок чистого селена и тщательно проанализированной серы, содержащей 0,006% селена, сплавлялась при температуре 150—180° лигатура, содержащая 1,0% селена. В дальнейшем навеска измельченной лигатуры вводилась в навеску исходной серы, смесь расплавлялась, нагревалась до 150—180° и охлаждалась при непрерывном перемешивании.

При изготовлении набора эталонов для третьего варианта методики сера, содержащая 0,006% селена, сплавлялась в нужных пропорциях с серой, в которой отсутствовал селен. В качестве эталона с наибольшей концентрацией определяемого элемента была взята сера с 0,009% селена.

Химический анализ нескольких партий лигатуры и эталонов показал, что концентрация селена в смеси в процессе переплавки не изменяется. Таким образом, при изготовлении комплекта эталонов достаточно провести только одну химико-

аналитическую операцию — надежно установить содержание селена в сере-разбавителе. При пользовании эталонами, приготовленными без переплавки смеси, анализы производственных проб давали заметные систематические ошибки.

Фотографирование эталонов и производственных проб производится трижды на одной пластинке. Анализ дублируется.

Сопоставление результатов спектрального и химического анализа было проведено на большом количестве образцов. Средняя относительная ошибка трехкратного определения составляет $\pm 8\%$ для второго и третьего варианта методики.

В табл. 2 приведены данные, иллюстрирующие совпадение спектральных и химических результатов анализа серы.

Таблица 2

Сравнение результатов химического и спектрального определения селена в сере

№ проб	Содержание селена, %		№ проб	Содержание селена, %	
	химический	спектральный		химический	спектральный
206	0,018	0,016	330	0,004	0,005
207	0,009	0,008	394	0,034	0,033
229	0,036	0,041	402	0,012	0,012
273	0,022	0,022	453	0,014	0,012
282	0,055	0,058	445	0,035	0,033
285	0,006	0,007	514	0,004	0,004

Первый вариант метода, вследствие его значительно меньшей производительности, на большой партии проб не испытан.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Русанов, Спектральный анализ руд и минералов, Госгеолиздат (1948).
2. С. А. Боровик, Известия АН СССР, серия физическая, XIV, 5, 630 (1950).
3. П. Фейльштикер, Спектрохимика Акта, 1, 424 (1940).
4. Гаттерер, Спектрохимика Акта 3, 214 (1948).
5. Гаррисон, Лорд и Лувбуrow, Практическая спектроскопия, Изд. Иностранной литературы (1950).
6. И. С. Абрамсон, Заводская лаборатория, XIV, 9, 1135 (1948).

К. А. СУХЕНКО, З. С. ПЛАТОНОВА и К. А. МОИСЕЕВА

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛЯХ И НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

В настоящей работе была поставлена задача повышения точности определений элементов в высоколегированных сталях и никелевых сплавах спектральным методом. По требованию производства за 20—25 мин. нужно выполнить анализ на 9 элементов: хром, никель, марганец, кремний, молибден, ванадий, титан, вольфрам и фосфор. Продолжительность же определения хрома и никеля в высоколегированной ста-

сти фикспары меди при различных величинах емкости (от 0,006 до 0,012 мкф) и самоиндукции, равной 0,01; 0,05; 0,12 мГн.

Полученные результаты согласуются с данными Е. И. Воронцова, С. С. Римлянд и др.¹ и подтверждают вывод, что увеличение самоиндукции ухудшает стабильность работы генератора.

Наилучшие результаты были получены при использовании емкости

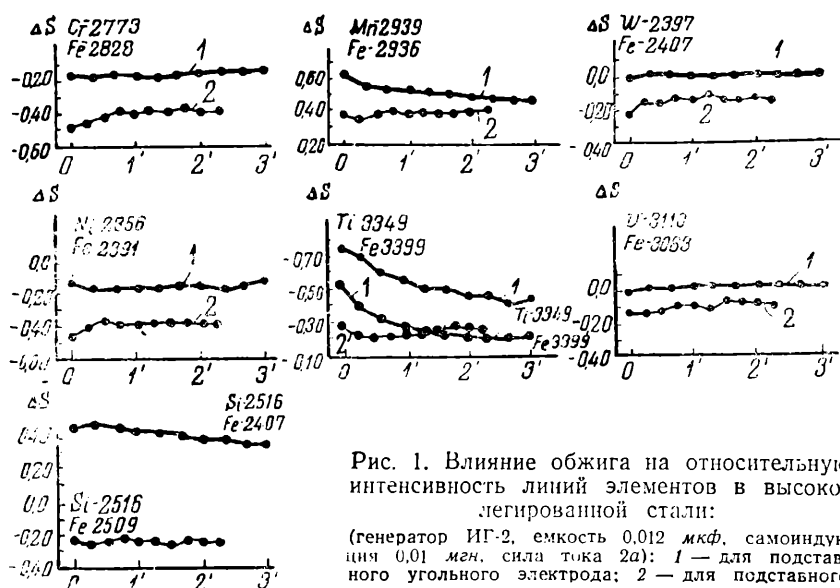


Рис. 1. Влияние обжига на относительную интенсивность линий элементов в высоколегированной стали: (генератор ИГ-2, емкость 0,012 мкф, самоиндукция 0,01 мГн, сила тока 2а): 1 — для подставного угольного электрода; 2 — для подставного железного электрода

ли химическим методом составляет для хрома около одного часа и для никеля не менее двух часов.

Повышение точности спектрального анализа при определении хрома и никеля было осуществлено за счет использования 2—3 аналитических пар линий, что разрешало получать усредненные результаты.

Анализ высоколегированной стали

При анализе высоколегированной стали использовался генератор ИГ-2, включенный по сложной схеме. Стабильность работы генератора проверялась по воспроизводимо-

равной 0,012 мкф и самоиндукции до 0,01 мГн.

Для выбора оптимальных условий работы было исследовано влияние длительности обжига и величины искрового промежутка при различных параметрах схемы генератора. На рис. 1 приведены некоторые из кривых обжига, относящиеся к использованию угольного и железного подставного электрода.

При применении угольного электрода влияние обжига на относительную интенсивность аналитичес-

¹ Е. И. Воронцов и др., Заводская лаборатория, XVII, 9 (1951).

ких пар в случае определения хрома, никеля, молибдена, вольфрама, марганца, ванадия и кремния весьма невелико. Для определения этих элементов достаточен обжиг в течение 30 сек.

Продолжительность обжига сильно сказывается на изменении абсолютных и относительных интенсивностей линий титана; процесс обжига в этом случае заканчивается лишь через 1 мин. 30 сек.

Для исследования воспроизводимости результатов анализа спектр одного и того же образца стали от 20 до 60 раз фотографировался вместе со спектрами эталонов при различных параметрах схемы генератора. Измерения для хрома и никеля производились по нескольким аналитическим парам линий. Полученные данные приведены в табл. 1.

На основании полученных результатов были выбраны следующие оптимальные условия работы: угольный постоянный электрод, заточенный на сферу, емкость 0,012 мкф, самоиндукция 0,01 мгн, искровой промежуток — 2,5 мм. В случае необходимости можно также проводить анализ и с железным постоянным электродом, но в этом случае при тех же параметрах схемы искровой промежуток должен быть 1,8 мм.

При построении градуировочных графиков для определения хрома и при дальнейших исследованиях было установлено, что пары линий: Cr 2976,7/Fe 2936,9; Cr 2966,0/Fe 2936,9; Cr 2961,7/Fe 2936,9 дают графики с малым наклоном; по этой причине ошибки определения по указанным парам оказываются высокими и составляют от $\pm 4,3$ до $\pm 4,7\%$. Большую точность определений дают линии Cr 3147,2/Fe 3154,2; Cr 2773,3/Fe 2828,8.

Для определения никеля в высоколегированной стали можно пользоваться следующими парами линий:

Ni 2394,5/Fe 2391,5;

Ni 2356,4/Fe 2391,5;

Ni 3012,0/Fe 3009,5.

Таблица 1
Абсолютная величина средней арифметической ошибки единичного определения при различных условиях работы для легированной стали (Генератор ИГ-2, сложная схема, сила тока 2а, задающий искровой промежуток 3 мм)

Емкость мкф	Самоиндукция мгн	Искровой промежуток, мм	Время обжига	Подставленный электрод	Cr 2773 Fe 2828	Cr 3147 Fe 3154	Ni 3012 Fe 3009	Ni 2394 Fe 2391	Ni 2356 Fe 2391	V 3110 Fe 3083	Mn 2939 Fe 2936	Si 2516 Fe 2369	Si 2516 Fe 2407	W 2397 Fe 2407	Ti 3349 Fe 3399
0,006	0	2	1 мин.	Железо	4,4	4,6	4,4	5,2	4,2	2,3	6,6	7,2	6,4	—	7,7
0,006	0	2	1 мин.	»	6,0	5,3	2,0	4,0	4,4	3,0	5,2	9,0	5,3	—	5,6
0,006	0	2,5	1 мин.	»	5,2	5,3	3,5	5,0	4,2	3,7	6,3	11,7	12,3	—	4,4
0,012	0	2	30 сек.	»	4,0	3,3	5,0	4,4	5,4	2,7	5,3	13,0	—	—	5,0
0,012	0	2,5	30 сек.	»	4,8	5,2	4,0	8,0	5,9	1,6	6,2	9,0	7,4	—	4,6
0,012	0,01	2	30 сек.	»	3,6	3,8	3,9	7,5	8,6	1,8	7,4	8,0	10,5	—	1,9
0,012	0,01	2,5	30 сек.	»	3,2	4,0	5,2	5,1	5,1	1,7	5,3	11,1	7,2	—	7,7
0,012	0,05	2	1 мин.	»	2,2	4,4	7,7	3,7	3,9	3,0	10,4	9,0	7,0	—	3,0
0,012	0,05	2,5	1 мин.	»	6,0	6,0	5,1	4,0	9,3	2,5	7,4	16,0	8,0	—	3,8
0,006	0	1,8	1 мин.	Уголь	1,0	1,3	3,0	3,2	2,7	2,2	4,4	—	4,25	7,3	3,7
0,012	0,01	1,8	1 м. 30 с.	»	2,2	2,2	1,8	3,5	3,5	2,2	4,8	—	4,5	6,0	2,3

Примечание. В последней графе приведены результаты исследования при оптимальном режиме по данным 3 пластинок — 60 определений. Каждая цифра при исследовании в остальных режимах получена по данным 20 определений.

Таблица 2
Абсолютная величина средней арифметической ошибки единичного определения при различных условиях работы для никелевого сплава
(Генератор ИГ-2, сложная схема, сила тока 2а, задающий искровой промежуток 3 мм)

Емкость мкф	Само- индукция мгн	Искровой промежуток мм	Время обжига	Подставной электрод	Cr 2861 Ni 2863	Cr 2774 Ni 2863	Cr 3147 Ni 3101	Cr 2773 Ni 2863	Mn 2605 Ni 2584	Fe 2598 Ni 2584	Si 2528 Ni 2584	Al 3082 Ni 3080	Al 3082 Ni 3101	Ti 3222 Ni 3101	Ti 3075 Ni 3101	Cr 3097 Ni 3097
0,012	0	1,8	1 мин.	Никель	4,8	5,4	—	3,9	10,4	14,9	12,9	11,8	—	—	—	12,3
0,012	0,01	1,8	1 мин.	»	3,9	3,3	—	3,3	10,4	7,6	8,4	—	—	—	—	7,5
0,012	0,01	1,8	1 м. 30 с.	»	—	3,3	—	4,7	7,5	4,9	8,5	7,1	—	—	—	6,8
0,012	0,01	1,8	2 мин.	»	2,4	—	—	2,8	6,6	3,9	9,1	8,6	—	—	—	9,7
0,006	0	2	2 мин.	Уголь	2,2	3,9	—	5,5	6,6	3,7	10,8	7,7	—	—	—	14,7
0,012	0	2	30 сек.	»	1,6	2,9	—	3,6	9,1	31,7	10,4	8,6	—	—	—	7,7
0,012	0,01	2	1 мин.	»	3,3	2,9	—	2,5	7,9	25,5	11,2	—	—	—	—	8,5
0,012	0,01	2	1 м. 30 с.	»	2,4	3,2	—	4,5	10,7	15,0	10,7	—	—	—	—	6,5
0,012	0,01	2	20 с.	»	2,8	3,6	3,7	2,3	7,6	3,7	7,1	6,4	4,8	4,8	—	6,4

Примечание. В последней графе приведены результаты исследований при оптимальном режиме по паяным 6 пластинок (от 120 до 180 определений). Каждый цифра при исследовании в остальных режимах получена по данным 30 определений.

Анализ никелевого сплава

Влияние продолжительности обжига при анализе никелевого сплава проверялось при различных режимах работы.

Использовались электроды — никелевый (диаметром 9 мм), заточенный на полусферу, и угольный, заточенный на конус и на полусферу.

Как было установлено ранее, заточка на полусферу давала возможность получать более воспроизводимые результаты.

Некоторые результаты исследования влияния продолжительности обжига при использовании угольного и никелевого электродов приведены на рис. 2. Как видно из этих рисунков, применение угольного электрода при анализе никелевого сплава почти исключает эффект обжига. Исследовалась точность анализа при емкости 0,012 мкф, самоиндукции 0,01 мгн и времени обжига в 20 сек. по нижеследующим парам линий:

Cr 3264/Ni 3097; Cr 3147/Ni 3097;
Cr 2966/Ni 3097; Cr 2961/Ni 3097;
Cr 2861/Ni 2863; Cr 2862/Ni 2863;
Cr 2853/Ni 2863; Cr 2851/Ni 2863;
Cr 2774/Ni 2863; Cr 3147/Ni 3101;
Cr 2773/Ni 2863; Mn 2933/Ni 2584;
Mn 2605/Ni 2584; Fe 2599/Ni 2584;
Fe 2598/Ni 2584; Si 2528/Ni 2584;
Al 3082/Ni 3080; Al 3082/Ni 3001;
Al 3082/Ni 3097; Ti 3222/Ni 3101;
Ti 3075/Ni 3101; Ti 3261/Ni 3101;
Ti 3261/Ni 3097; Ti 3222/Ni 3097;
Ti 3075/Ni 3097.

Исследование показало, что для анализа никелевых сплавов сложного состава можно рекомендовать следующие пары:

Cr 3147,2/Ni 3101,5; Cr 2774,4/Ni 2863,7;
Cr 2861 /Ni 2863 ; Cr 2773 /Ni 2863 ;
Ti 3075,2/Ni 3097 ; Ti 3075,2/Ni 3101,5;
Ti 3222 /Ni 3101 ; Al 3082 /Ni 3101 ;
Al 3082,1/Ni 3080,7; Mn 2605,6/Ni 2583,9;
Fe 2598,3/Ni 2583,9; Si 2528,5/Ni 2583,9.

Оптимальными условиями работы являются: угольный постоянный электрод, заточенный на полусферу, емкость 0,012 мкф, самоиндукция 0,01 мгн, искровой промежуток 2 мм. Ошибки анализа, получаемые при различных условиях работы, для нескольких пар линий иллюстрируются табл. 2.

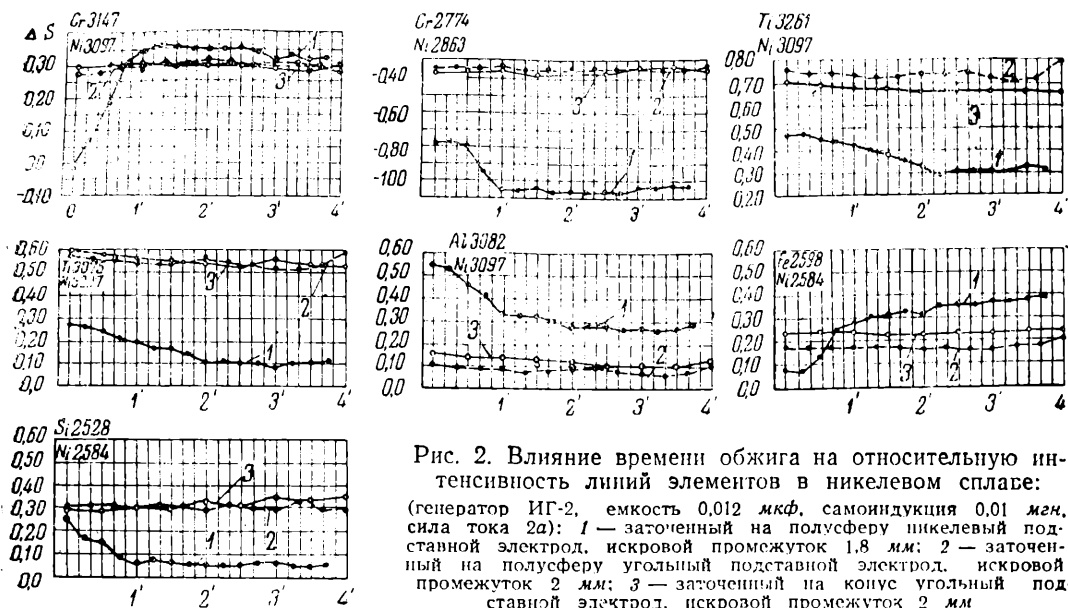


Рис. 2. Влияние времени обжига на относительную интенсивность линий элементов в никелевом сплаве:

(генератор ИГ-2, емкость 0,012 мкф, самоиндукция 0,01 мГн, сила тока 2а): 1 — заточенный на полусферу никелевый подставной электрод, искровой промежуток 1,8 мм; 2 — заточенный на полусферу угольный подставной электрод, искровой промежуток 2 мм; 3 — заточенный на конус угольный подставной электрод, искровой промежуток 2 мм

Таблица 3

Сопоставление результатов анализа никелевого сплава, выполненного различными методами в условиях завода на отдельных производственных образцах

Хром, %			Титан, %			Кремний, %		
метод трех эталонов	метод контрольного эталона	химический анализ	метод трех эталонов	метод контрольного эталона	химический анализ	метод трех эталонов	метод контрольного эталона	химический анализ
17,6	17,8	17,43	2,30	2,0	1,83	—	—	—
18,1	18,1	—	2,63	2,30	2,05	0,80	0,80	—
16,8	16,8	16,53	2,23	2,10	2,16	1,18	1,18	1,12
17,8	17,8	—	2,78	2,65	2,48	—	—	—
16,8	16,8	16,27	2,18	2,18	—	1,08	1,08	—
15,7	15,2	16,07	1,70	1,60	1,99	1,15	1,10	1,17
17,2	16,7	17,00	1,80	1,74	1,86	0,67	0,65	—
16,1	16,0	16,72	—	2,16	2,37	0,94	1,0	0,97
16,7	16,7	—	2,52	2,10	2,48	0,91	0,98	0,95
16,3	15,8	16,30	2,21	2,15	1,99	1,17	1,07	—
17,7	17,7	17,36	2,40	2,41	2,37	1,05	1,05	1,02
17,3	17,3	—	2,35	2,35	2,45	1,02	1,02	0,98
16,6	16,6	16,0	2,15	1,81	1,84	—	—	—
17,9	18,2	—	2,75	2,65	3,0	0,90	0,89	—
17,9	17,9	—	2,64	2,3	2,40	—	—	—
16,0	15,8	16,31	2,0	1,72	2,05	0,74	0,77	—
16,0	15,5	16,13	2,06	1,97	2,27	1,44	1,48	—
16,9	16,9	16,53	—	2,10	1,87	1,22	1,20	—
16,6	16,8	—	—	1,90	1,86	1,28	1,30	—
17,6	17,6	17,43	2,30	2,30	—	0,74	0,74	—

Разработанная методика была внедрена инж. Н. П. Яковлевой в лаборатории завода. Анализ производился методом трех эталонов и методом контрольного эталона; параллельно анализ тех же образцов производился химическим методом. Часть полученных данных приведена в табл. 3.

Выводы

1. Разработана методика количественного спектрального анализа высоколегированной стали на элементы: хром, никель, вольфрам, марганец, кремний, титан, молибден, ванадий. Точность определения высот концентраций хрома составляет

$\pm 2,0 \div 2,5\%$, точность определения остальных элементов $\pm 2,0 \div 6,0\%$.

2. Разработана методика количественного спектрального анализа никелевого сплава на элементы: хром, железо, титан, алюминий, марганец, кремний. Точность определения высоких концентраций хро-

ма $\pm 2 \div 3\%$, точность определения остальных элементов $\pm 3 \div 7\%$. Методика анализа никелевого сплава проверена и внедрена в практику работы института и заводской спектральной лаборатории для экспресс-анализа сплавов методом контрольного эталона.

М. Л. КАЛИНОВА и Г. П. СКОРНЯКОВ

СТИЛОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ В ЧУГУНАХ

Химическое определение магния в чугунах требует не менее 2—3 дней и характеризуется весьма низкой точностью. Нами была разработана спектральная методика определения магния на стилоскопе СЛ-3 в пределах концентрации от 0,01 до 0,1%.

Источником света служила дуга переменного тока при силе тока 5—6 а. В качестве постоянного электрода был выбран стержень из электролитической меди диаметром 7—10 мм и длиной 150—250 мм. Стержень затачивался на усеченный конус с площадкой 1,5—2,0 мм² (использование железного постоянного электрода не оказывает заметного влияния на чувствительность и постоянство интенсивности линий магния).

Для установления аналитических признаков были отобраны образцы текущих заводских плавок, которые многократно анализировались спектрографическим¹ и химическим методами в лаборатории завода, а также в лабораториях УЗТМ и УФАН.

Найденные концентрации магния приведены в табл. 1.

При анализе использовались две линии магния λ_1 5172,68 Å и λ_2 5183,60 Å, расположенные в зеленой области спектра несколько левее

группы CrI. Линия MgI 5183,60 появляется уже при концентрациях ~ 0,01% Mg. Линия MgI 5172,68 становится видимой только при концентрациях 0,05—0,06%.

Таблица 1
Содержание магния в эталонах

№ проб	% Mg	№ проб	% Mg
1	0,035	4	0,10
2	0,056	5	0,12
3	0,09		

Следует отметить, что линия MgI 5183,60 лежит близко к слабой линии железа, что следует учитывать при анализе чугуна, не содержащего магния. Эта линия железа имеет равную интенсивность с линией магния при концентрациях 0,01—0,02%. При более высоких концентрациях магния линия железа становится незаметной. Линия MgI 5172,68 находится рядом с яркой линией железа FeI 5171,60. Это соседство несколько затрудняет фотометрическую оценку яркости линии и требует большого внимания при ведении анализа.

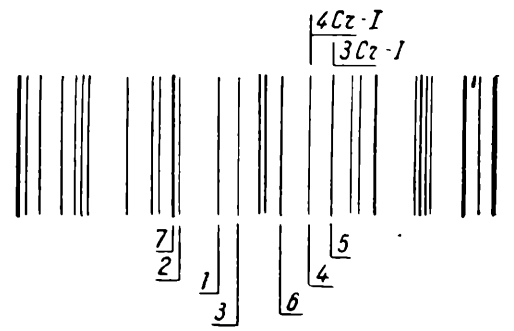
Яркость линий магния меняется во времени, поэтому применялся предварительный обжиг в течение 20—40 сек.; после чего линии маг-

¹ Спектрографическая часть работы выполнена Т. П. Чукиной.

ния заметно не меняют свою яркость и можно проводить их сравнение с линиями железа.

В качестве линий сравнения были взяты пять соседних линий железа (см. рисунок).

Нумерация линий выбрана в соответствии с возрастанием интенсивности. Длины волн аналитических



Область спектра для определения магния в чугунах

линий магния и линий сравнения железа приведены в табл. 2.

Таблица 2
Длины волн линий магния и железа

Длины волн линий Mg, Å	Длины волн линий железа, Å
1—5183,60	3—5191,46
2—5172,68	4—5202,3
	5—5208,4
	6—5195,47
	7—5171,60

Статистически обработанные результаты наблюдений сведены в табл. 3.

Проверка составленных признаков сравнения различными наблюдателя-

ми показала, что методика обеспечивает точность 10—30% от определяемой величины.

Таблица 3
Оценка интенсивностей спектральных линий

Содержание Mg, %	Для линий Mg I	Для линий Mg II
0,02—0,04	1 = 3 1 < 4 1 ≤ 5	Вторая линия отсутствует
0,05—0,06	1 > 3 1 ≤ 4 1 ≤ 5	Вторая линия едва видна
0,08—0,09	1 > 4 1 > 5 1 ≤ 6 1 < 7	2 ≥ 3 2 > 4 2 < 5
0,10	1 > 5 1 > 6 1 < 7	2 ≥ 3 2 > 4 2 < 5
0,12—0,13	1 > 5 1 > 6 1 ≤ 7	2 > 4 2 < 5 2 < 6

Продолжительность анализа при двукратной установке пробы составляет 3—5 мин.

Выводы

Разработанная методика определения магния в сером чугуне на стилоскопе в интервале концентраций от 0,01 до 0,13% обеспечивает точность, удовлетворяющую запрос экспресс-контроля состава чугуна по ходу плавки.

И. З. КАЛМАНОВИЧ

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В СПЛАВАХ НА СТИЛОСКОПЕ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕНОСА ПРОБЫ

(Калужский турбинный завод)

В настоящей статье изложена разработанная нами методика количественного определения марганца в сталях, чугунах, латунях и бронзах на стилоскопе СЛП-1 с помощью переноса пробы в дуге постоянного тока. В качестве аналитической линии была выбрана линия марганца 4823,51 Å. Мы остановились на следующем режиме работы: сила тока при от-

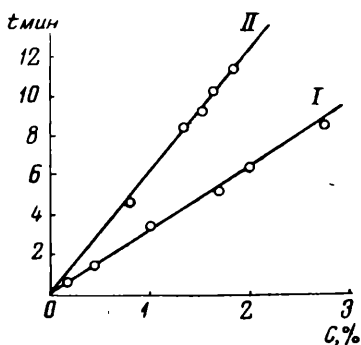


График зависимости времени существования линии марганца от концентрации Mn в пробе:

I — зависимость для углеродистых и слаболегированных сталей, чугуна и бронзы АМЦ-9-2; II — зависимость для сплава Cu-Mn, латуни ЛМЦ и ЛМЦС, стали с 12—14% Cr

боре пробы 3,9 а; сила тока при анализе 3,7 а; напряжение 220 в, межэлектродный промежуток при отборе пробы равнялся 0,6 мм, а при анализе — 2 мм.

Продолжительность отбора пробы была следующей: при содержании марганца до 2% — 60 сек.; при содержании 2,4% Mn — 30 сек., а при содержании > 4% Mn — 10—15 сек. В качестве электродов применялись медные прутки диаметром 5 мм, заточенные на острие, для постоянных электродов, и диаметром 10—15 мм, заточенные на торцы, для подставных электродов.

На рисунке приведен график зависимости времени t существования линии марганца от концентрации марганца c в пробе. Линия I относится к углеродистой и слаболегированной стали, чугуны и бронзы АМЦ-9-2. Линия II относится к латуням ЛМЦ и ЛМЦС, сплаву медь-марганец и сталям с содержанием 12—14% хрома.

Было установлено, что при наличии в сплаве около 10% хрома время существования линии марганца увеличивается на 75%, при наличии 15% хрома — на

112%, а при 20% хрома — на 150% (каждый процент хрома в сплаве завышает результат анализа марганца примерно на 7,5%). Содержание углерода в инструментальных сталях У13, ХВГ, ХГ и др. практически не влияет на результаты определения марганца. Наличие 10—15% никеля в сочетании с большим содержанием хрома (15—20%) в аустенитных сталях также мало отражается на определении марганца. В сталях РФ1 и заменителях с большим содержанием вольфрама определение марганца производится, как и в обычных углеродистых сталях.

Исследование влияния цинка показало связь этого явления со структурой сплава. При наличии в сплавах 20% цинка время t существования линии для 1% марганца составляет 380 сек., при 30% цинка t увеличивается почти вдвое, а при 40% цинка t уменьшается снова до 380 сек. Исследуя влияние содержания в пробе цинка в сочетании с алюминием, мы получили следующие результаты: для образца с содержанием цинка около 20% и алюминия 2% t оказалось таким же, как и для образцов с 30% цинка. При содержании в образцах 10% Zn и около 5,5% Al время существования линии для пробы с 1% марганца оказалось таким же, как и для латуни с содержанием цинка, равным 40%, но без примеси алюминия. Известно, что 1% алюминия в сплаве «эквивалентен» 4—6% Zn, поэтому сплавы с уменьшенным содержанием цинка, но с соответствующей добавкой алюминия, дают структуру, одинаковую со сплавами с нормальным для этой структуры содержанием цинка, но без алюминия. Очевидно, этим можно объяснить полученные нами результаты.

Содержание марганца при выбранных нами условиях можно рассчитывать по следующей аналитической формуле:

$$c = k \frac{t}{\tau},$$

где c — концентрация марганца в ‰; τ — время переноса; t — время существования линии; k — коэффициент, зависящий от рода сплава, определяемый из следующих условий: при $c = 1$ $k = \frac{\tau}{t}$.

Для сталей (за исключением хромистых), чугунов и бронзы АМЦ-9-2 $k = 0,32$.

Для латуней, сплава медь-марганец и сталей с 12—14% Cr $k = 0,16$; при содержании хрома в стали около 10% — $k = 0,18$; при 20%-ном содержании хрома

Таблица 1

Сопоставление результатов спектрального и химического анализов

Анализируемый материал и интервал концентрации марганца в пробах	Число параллельных и химических анализов	Среднее абсолютное расхождение результатов обих методов %	Максимальное абсолютное расхождение результатов обих методов %
Сталь; 0,18—1,47% Mn	16	±0,01	0,02
Чугун; 0,48—1,36% Mn	9	±0,02	0,04
Бронза АМЦ-9-2; 0,91—1,70% Mn .	8	±0,02	0,05
Сплав АМЦ+15% Zn, 2,00—2,75% Mn	3	±0,03	0,05
Латунь ЛМЦ и ЛМЦС 1,31—1,82% Mn	11	±0,02	0,04

$k = 0,136$. Сравнительные результаты спектрального и химического анализов приведены в табл. 1, данные о воспроизводимости

Таблица 2

Воспроизводимость результатов по 10 анализам пробы

Анализируемый материал и среднее значение концентрации марганца в пробе	Среднее абсолютное и относительное отклонения от среднего значения, %	Максимальное абсолютное и относительное отклонения от среднего значения, %
Сталь; 1,47 % Mn . . .	±0,02; ±1,4	0,03; 2
Сталь; 0,45 % Mn . . .	±0,015; ±3	0,04; 9
Латунь ЛМЦ; 1,60 % Mn	±0,03; ±1,8	0,07; 3,4
Бронза АМЦ-9-2; 1,47 % Mn	±0,03; ±2,0	0,06; 4,0

результатов спектрального анализа при 10 определениях приведены в табл. 2. Из этих таблиц видна возможность использования описанного метода в качестве экспрессного (при определении марганца в сплавах). В некоторых случаях возможно определение хрома и марганца по одной перенесенной пробе.

Г. А. ПЕВЦОВ

СПЕКТРАЛЬНОЕ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ СЕРЕБРА И СВИНЦА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ВИСМУТЕ

(Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов)

Нами разработан следующий быстрый способ определения серебра и свинца в висмуте по методу гомологических пар линий, дающий достаточную точность для квалификации препарата. 1 г тщательно растертого в ступке металлического висмута растворяют при легком подогревании¹ в 6 мл химически чистой азотной кислоты (1,15). Полученный раствор подвергают анализу на спектрографе Q-24 (при светосиле 1:10) в дуге переменного тока (200 в 6--7а) с активизатором Свентицкого². Дугу помещают на расстоянии 20 см от щели спектрографа. Для анализа применяются угольные электроды. Нижний электрод имеет канал диаметром около 3 мм и глубиной 7—8 мм. После 30 сек. предварительного обжига электродов (предэкспозиции) в канал несколько остывшего электрода вводят 1—2 капли испытуемого раствора.

Экспозиция при съемке спектра 45 сек. при ширине щели спектрографа 0,01 мм. При съемке спектров применяются репродукционные штриховые контрастные пластинки изоорто с чувствительностью 60° по

Равенство интенсивностей линий	Содержание	
	серебра %	свинца %
Bi 3405,33 Ag 3382,89	0,003	—
Bi 3076,66 Ag 3280,68	0,05	—
Bi 3510,85 Ag 3382,89	0,5	—
Bi 2798,68 Pb 2802,00	—	0,1
Bi 2863,75 Pb 2833,07	—	0,3
Bi 4121,53 Pb 4057,82	—	0,3
Bi 2798,68 Pb 2823,19	—	1,0
Bi 2809,62 Pb 2802,00	—	1,5
Bi 2780,52 Pb 2802,00	—	3,0
Bi 2515,67 Pb 2476,42	—	3,0
Bi 2809,62 Pb 2823,19	—	9,0

¹ Избегая испарения воды.
² Работа велась с активизатором, изготовленным НИИ физики МГУ.

Х и Д. Спектрограммы просматривают на спектропроекторе. Оценка содержания примесей производится по спектроскопическим признакам, приведенным в таблице.

Пары линий были подобраны после проведения большого числа анализов растворов висмута «без свинца и серебра», причем в растворы вводились различные количества серебра и свинца. Равенство интенсивностей приведенных в таблице линий сохранялось и при искровом режиме активизатора, когда в спектрах появлялись искровые линии Bi II 4259,62, Bi II 2803,48

и др. Линия Bi 3405,33^а совпадает с весьма слабой линией молекулярного спектра угля, но это не оказывает существенного влияния на результаты определения серебра.

Как показали наши опыты, описанный способ может быть применен также для анализа окиси висмута и азотнокислых солей висмута. Указанные выше спектроскопические признаки сохраняются при расчете процента примеси по отношению к висмуту, а не к испытываемому препарату.

Л. М. ИВАНЦОВ, А. П. КЛИМОВА и В. В. ПОЛЯКОВА

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В АНОДНОЙ МЕДИ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА¹

(Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов)

Спектральный анализ анодной меди на примеси является одной из актуальных задач контроля производства меди.

Концентрации отдельных примесей в анодной меди составляют сотые или десятые доли процента. Поэтому устойчивое возбуждение линий может быть достигнуто простыми приемами. Распределение примесей по объему пробы более или менее однородно.

Разработанная нами методика спектрального анализа анодной меди позволяет количественно определять никель, олово, свинец, сурьму, серебро и мышьяк методом трех эталонов. В качестве источника возбуждения использован генератор дуги переменного тока. Нижним электродом являлся исследуемый образец произвольной формы весом около 300 г, на поверхности которого затачивалась плоская площадка. Верхним электродом был цилиндрический стержень из электролитной меди диаметром 7—8 мм с концом, заточенным на острие.

Применялся спектрограф средней модели (ИСП-22) с трехступенчатым ослабителем перед входной щелью (пропускательная способность ослабителя 100, 25 и 4%), ширина щели 0,04 мм, экспозиция 30 сек., предварительный обжиг 10 сек., дуговой промежуток 2—2,5 мм, рабочая сила тока 7а, пластинки НИКФИ «спектральные, тип 3». При фотометрировании использовался микрофотометр МФ-2. Аналитические пары линий, интервалы концентраций и точность определения приведены в таблице.

Для никеля, олова и свинца выбранные аналитические пары линий были использованы при экспрессном анализе меди методом фотометрического интерполирования. Условия возбуждения спектра и фото-

процесс при этом оставались без изменения. Фотографирование спектра производилось через семиступенчатый ослабитель, укрепленный перед входной щелью. Фотометрирование велось на спектропроекторе.

Аналитические пары линий, интервалы концентраций и точность определения примесей в меди

Линия примеси Å	Линия сравнения Å	Интервал концентрации %	Относительная ошибка трехкратных определений, %
Pb 2833,06	Cu 2723,95	0,10—0,50	2,8
Ni 3054,31	Cu 3088,13	0,25—0,46	2,2
Sn 2839,98	Cu 2723,95	0,03—0,10	3,5
Sb 2311,46	Cu 2303,16	0,10—0,25	3,8
Sb 2877,91	Cu 2882,93	0,10—0,25	5,0
Ag 3382,89	Cu 3329,63	0,02—0,12	3,3
As 2349,84	Cu 2369,91	0,02—0,85	5,8
As 2780,19	Cu 2766,38		
As 2860,45	Cu 2882,93		

Проведенные опыты показали, что изменение способа фотометрирования снижает точность определения, однако в допустимых пределах. Нет оснований предполагать, что применение метода фотометрического интерполирования для определения других примесей встретит специальные затруднения.

Разработанная методика успешно используется заводом им. В. М. Молотова для целей контроля производства.

¹ Работа выполнена совместно с лабораторией завода им. В. М. Молотова. В работе принимали участие лаборанты Э. И. Сендерова и Р. А. Сальманова.

С. А. ГЕНШАФТ и В. В. НАЛИМОВ

ХИМИЧЕСКИЙ И СПЕКТРАЛЬНЫЙ СПОСОБЫ РАЗБРАКОВКИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ТОНКИХ СТАЛЬНЫХ ЛИСТАХ

(Казахский металлургический завод)

Одним из видов брака при прокатке тонких стальных листов являются неметаллические включения на поверхности листов. Неметаллические включения могут быть как мартеновского, так и прокатного происхождения, и для предупреждения брака можно установить природу и происхождение включений. В литературе нет четкого диагностического признака, по которому можно было бы делать такую разбраковку. При отыскании способа разбраковки мы исходили из того, что включения прокатного происхождения должны представлять собою частицы золы, а включения мартеновского происхождения — частицы шамота или конечного мартеновского шлака¹.

держат 30—40% Al_2O_3 и более); в) шамот отличается от золы и шлака низким содержанием CaO (в шамоте содержание CaO меньше 1%, в золе — 3—4%, в шлаке — около 40%).

Таким образом разбраковка сводится к отбору пробы от неметаллического включения, определению характера реакции водной вытяжки и к полуколичественному определению содержания алюминия и кальция.

Неметаллические включения соскабливаются ланцетом с исследуемого листа. Навеска в 0,1 г собранного материала кипятится в 50 мл воды в течение 10 мин. После кипячения раствор отфильтровывают и добавляют к нему несколько ка-

Результаты разбраковки неметаллических включений

Характер включений	Результат опробования водной вытяжки фенолфталеином	Спектральная оценка	Заклчение
Большое расплющенное пятно	Реакция нейтральная	$Al_2O_3 \sim 30-40\%$ $CaO < 1,0\%$	Кусок расплющенного шамота
Длинные, узкие полосы, вытянутые вдоль прокатки	Реакция щелочная	$Al_2O_3 \sim 30-40\%$ $CaO \sim 2-5\%$	Печная зола
Мелкие изолированные включения («рябь»)	Не определяется, так как нельзя набрать достаточное количество пробы	$Al_2O_3 \sim 30-40\%$ $CaO - 2-5\%$	Печная зола

Для установления природы включений мы воспользовались следующими признаками: а) водная вытяжка золы и мартеновского шлака дает с фенолфталеином резко выраженную щелочную реакцию, а водная вытяжка шамотного порошка — нейтральную реакцию; б) мартеновский шлак отличается от золы и шамота низким содержанием Al_2O_3 (наши шлаки содержат 3—4% Al_2O_3 , зола и шамот со-

держат 30—40% Al_2O_3 и более); в) шамот отличается от золы и шлака низким содержанием CaO (в шамоте содержание CaO меньше 1%, в золе — 3—4%, в шлаке — около 40%). Таким образом разбраковка сводится к отбору пробы от неметаллического включения, определению характера реакции водной вытяжки и к полуколичественному определению содержания алюминия и кальция.

Неметаллические включения соскабливаются ланцетом с исследуемого листа. Навеска в 0,1 г собранного материала кипятится в 50 мл воды в течение 10 мин. После кипячения раствор отфильтровывают и добавляют к нему несколько ка-

¹ Нам кажется маловероятным одновременное присутствие мартеновской и прокатной земли в одном и том же включении. Например, если брак от прокатной земли составляет 1% и брак от мартеновской земли также 1%, то вероятность их совместного появления на одном листе будет равна $0,01 \times 0,01 = 0,0001$, или 0,01%.

Если включения мелки, то проба получается малой по весу, и диагностику приходится основывать только на результатах спектрального анализа.

В таблице приведены материалы, иллюстрирующие предлагаемый нами метод разбраковки неметаллических включений.

Просмотренные нами образцы показали, что мелкие неметаллические включения, так называемая «рябь», всегда представляют собой частицы золы. Из крупных включений приблизительно 30% падает на золу и 70% на шамот. Включений шлака обнаружено не было. Для крупных вклю-

чений удалось установить дополнительный внешний признак: если включение имеет форму расплющенного пятна, ориентированного в самых разнообразных направлениях, то это раскатанный кусок шомога; если же включения вытянуты вдоль прокатки длинными узкими полосками, иногда занимающими большую площадь, то это зола.

Внедрение этого метода позволило четко установить причину брака по неметаллическим включениям и организовать эффективную борьбу с ним.

Н. К. РУДНЕВСКИЙ и О. П. МАЛКОВА

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В АЛЮМО-ОКИСНОЙ ПУДРЕ

(Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете)

Для синтеза корунда применяется пудра тончайшего помола, получаемая при обжиге алюмо-аммонийных квасцов. Содержание свинца в пудре колеблется в пределах 0,002—0,006%. Количественное определение примесей в пудре представляет большой практический интерес.

В данной работе описан спектральный метод количественного определения свинца в алюмо-окисной пудре. Спектры фотографировались на пластинки НИКФИ чувствительностью 7° по шкале X и Д с помощью спектрографа ИСП-22. Источником возбуждения спектра служила дуга переменного тока в обычном режиме. Фотометрирование спектральных линий производилось на микрофотометре МФ-2.

Нами испытаны два способа введения пробы в разряд дуги: испарение пудры из отверстия угольного электрода и испарение с поверхности медной пластинки. При испарении пудры из отверстия угольного электрода свинец поступает в разряд в начале горения дуги, что находится в соответствии с рядом летучести окислов, установленных А. К. Русановым [1]. Поэтому наибольшее почернение линий свинца было получено при фотографировании спектра в начале горения дуги. Однако этот метод при выбранных условиях не дал достаточно воспроизводимых результатов измерения относительной интенсивности линий свинца. Значительно лучшие результаты были получены при испарении пудры с поверхности медной пластинки. Этот метод применялся в работах Н. В. Буянова [2] и С. А. Боровика [3].

На медную пластинку, предварительно проверенную на отсутствие свинца, наносилась пудра (0,2—0,3 г) в виде полоски длиной 50—70 мм и шириной 12—13 мм при помощи специального шаблона, пред-

ставляющего собой также медную пластинку толщиной 1,5 мм. В середине этой пластинки делался сквозной вырез, равный размеру насыпаемой полоски пудры. Шаблон помещался на нижний электрод. В вырез шаблона насыпалась пудра, которая выравнивалась с краями шаблона при помощи другой пластинки. Затем шаблон осторожно снимался. Медная пластинка с пудрой использовалась в качестве нижнего электрода. Верхним электродом служил прутки меди диаметром 6—8 мм, заточенный на усеченный конус.

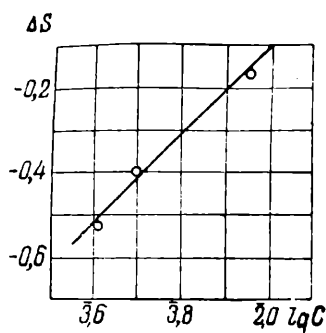
Во время анализа нижний электрод равномерно перемещался вручную по отношению к верхнему электроду.

Такой способ введения в разряд дуги обеспечивал равномерное поступление пудры в дугу и давал возможность получать весьма интенсивный спектр свинца. Почернения линий Pb 2833,07 Å и Pb 2614,18 Å оказывались равными 1,5 и более при незначительном почернении фона.

Условия работы были выбраны следующими: сила тока 6 а, межэлектродный промежуток 3,5 мм, ширина щели спектрографа 0,02 мм.

Лучшие результаты при определении свинца в пудре, содержащей добавки хрома, были получены по паре линий: Pb 2614,18 и CuI 2441,64. Определение свинца в пудре, не содержащей хрома, можно проводить по двум парам линий: Pb 2614,18 — CuI 2768,88 и Pb 2614,18 — CuI 2441,64.

Спектр пудры фотографировался через ступенчатый ослабитель. Почернение линий свинца Pb 2614,18 определялось по неослабленной ступеньке, линия меди CuI 2441,64 Å — по ослабленной.



Градуировочный график для определения свинца в алюмо-окисной пудре по паре линий Pb 2614,18 — Cu I 2441,64

Эталонные готовились введением в пудру соли азотнокислого свинца, который

хорошо растворяется в воде и легко превращается в окись свинца при умеренном нагревании.

Определение концентрации свинца в пробе пудры, используемой для приготовления эталонов, производилось по методу, описанному в работе одного из авторов [4].

Серийный анализ свинца в пудре проводился по методу трех эталонов. На рисунке приведен градуировочный график для определения свинца в пудре по паре линий: Pb 2614,18—CuI 2441,64.

Вероятная ошибка при определении свинца по этой паре линий, вычисленная из 62 измерений, равна $\pm 10\%$.

Точность определения свинца по разработанной методике можно увеличить, используя автоматическое передвижение нижнего электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Русанов, Спектральный анализ руд и минералов, Гостеолиздат (1948).
2. Н. В. Буянов, Известия АН СССР, серия физическая, XII, № 4, 439 (1948).
3. С. А. Боровик, Известия АН СССР, серия физическая, XIV, № 5, 630 (1950).
4. Н. К. Рудневский, П. Н. Ивагина и П. Н. Ивагин, Известия АН СССР, серия физическая, XIV, № 5, 698 (1950).

И. Г. ЮДЕЛЕВИЧ, А. Л. ЛЕВИТИНА и В. В. СТАНЕВИЧ

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В ЛИГАТУРЕ НА СВИНЦОВОЙ ОСНОВЕ

(Чимкентский свинцовый завод им. М. И. Калинина)

Ниже описан спектральный метод определения кальция в лигатуре на свинцовой основе, аналогичный методу, который применяется для анализа других примесей в свинце.

Возбуждение спектров производилось при помощи искры Фейснера между электродами из исследуемого металла. Электроды цилиндрической формы с диаметром 8 мм, заточенные на плоскость. Условия съемки спектров следующие: напряжение в первичной цепи трансформатора 220 в, во вторичной 12000 в, емкость 0,003 мкф, самоиндукция 0,8 мГн, искровой промежуток 3 мм. Фотографирование спектров производилось на спектрографе Q-24. Ширина щели спектрографа составляла 0,03 мм. Время предварительного обескряивания было установлено в 10 сек. Экспозиция 30 сек. при использовании пластинок «изоорто», чувствительностью в 60° по X и Д. Проявление производилось метол-гидрохиноновым проявителем.

Для определения концентрации кальция применялась пара линий: Ca 3006,86 и Pb 2980,16.

Анализ проводился методом трех эталонов.

Исходным эталоном служила многократно проанализированная различными химическими методами проба с содержанием 3,2% кальция. Следующие эталоны изготовлялись последовательным разбавлением исходного эталона чистым металлическим свинцом и также многократно анализировались химическим методом. Мы пользовались эталонами, содержащими 0,5; 1,2; 2,1 и 3,2% кальция. Для предохранения эталонов от окисления при длительном хранении их боковая поверхность покрывалась бесцветным лаком. Обескряивание проводилось по свежее запыленной поверхности. Следует отметить, что при анализе кальция особое внимание надо обратить на равномерное обескряивание всей площади электродов.

На каждой пластинке снимались исследуемые образцы и три эталона (в некоторых случаях четыре). Каждый образец и эталон снимались не менее двух раз. Фотометрирование проводилось на микрофотометре МФ-2. Для оценки точности

Сравнительные результаты определения кальция (%)

№ п/п	Результат спектрального анализа	Результат химического анализа	Абсолютное расхождение спектрального и химического анализов
1	2,8	2,77	+0,03
2	2,4	2,49	-0,09
3	2,2	2,26	-0,06
4	3,2	3,13	+0,07
5	1,9	1,82	+0,08
6	3,2	3,25	-0,05
7	2,8	2,85	-0,05
8	2,10	2,04	+0,06
9	2,6	2,56	+0,04
10	2,2	2,16	+0,04

метода анализировались образцы с известной концентрацией кальция. Результаты двадцатикратного анализа пробы с содержанием 2,1% кальция дали среднюю относительную ошибку в $\pm 4\%$.

Сопоставление результатов, полученных по разработанной методике, с результатами химического анализа приведено в таблице. Из этой таблицы следует, что среднее абсолютное расхождение результатов сравниваемых методов равно приблизительно $\pm 0,06\%$. Для середины определяемого интервала концентраций (2,5% кальция) среднее относительное расхождение составляет $\pm 2,4\%$.

Такой результат следует признать удовлетворительным. Разработанный нами метод полностью заменил химический метод определения кальция в свинце и ускорил выдачу результатов в 8—10 раз.

Э. М. ПЕСОЧИНСКАЯ

ЭКСПРЕССНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАТРИЯ В АЛЮМОСИЛИКАТАХ

В предлагаемой методике используется, с одной стороны, сравнение интенсивностей линий определяемого элемента и стандарта, а с другой стороны, — так называемый метод счета линий, основанный на увеличении в спектре пробы числа линий определяемого элемента при увеличении концентрации данного элемента.

Работа производилась на переносном стилоскопе СЛП-1. С прибора были удалены поворачивающаяся призма и конденсорная линза, свет от дуги переменного тока попадал непосредственно на щель прибора.

Питание дуги производилось от генератора, входящего в комплект стилоскопа СЛП-1. Генератор включался на 220 в; дуга — на дуговой режим. Испарение пробы происходило при силе тока 5 а. Расстояние от дуги до щели стилоскопа было равно 15 см. Electroдами служили спектрально чистые угли длиной 60 мм и диаметром 5 мм. Расстояние между электродами было равно 2 мм.

В нижнем электроде для введения пробы высверливалось отверстие глубиной и диаметром в 3 мм. Так как алюмосиликат при испарении сильно выбрасывается из электрода, то пробу цементировали. Образец растирался в порошок и насыпался на стеклышко, к нему прибавлялось несколько капель коллодия; после перемешивания получалась густая паста, которая и набивалась в электрод. Затем электрод в течение нескольких секунд сушили над спиртовкой.

Эталонные образцы с содержанием 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60 и 0,80% Na_2O

были приготовлены путем введения в свободный от натрия алюмосиликат раствора соды соответствующей концентрации.

Таблица 1

Содержание в эталоне Na_2O , %	Признаки
До 0,2	Видны только линии $\text{Na}5889,95$ и $5895,92 \text{ \AA}$.
0,2	Линия $\text{Na}5682,66 \text{ \AA}$ едва видна в момент включения дуги и быстро исчезает
0,3	Линия $\text{Na}5682,66 \text{ \AA}$ по интенсивности сравнима, но несколько слабей линии $\text{Si}5684,52 \text{ \AA}$.
0,4	Линии $\text{Na}5682,66 \text{ \AA}$ и $\text{Si}5684,52 \text{ \AA}$ равны по интенсивности
0,5	Появляется линия $\text{Na}6160,76 \text{ \AA}$
0,6—0,8	Появляется также линия $\text{Na}6154,23 \text{ \AA}$

Наблюдение спектра и сравнение отношения интенсивностей спектральных линий производилось визуально.

Для анализа использовались линии натрия 6160,76, 6154,23, 5895,92, 5889,95, 5688,22, 5682,66 Å, а в качестве линии сравнения — линия кремния 5684,52 Å.

Путем изучения спектра эталонов мы установили ряд признаков, на основании которых можно определить натрий в алюмосиликатных образцах. Эти признаки приведены в табл. 1.

Проверка возможности использования признаков табл. 1 для быстрых полуколичественных определений натрия в алюмосиликатах производилась путем сравнения результатов определения этим методом с результатами анализа, выполненного по разработанной нами ранее количественной спектральной методике.

Каждый из образцов просматривался на стилоскопе по 3—4 раза. В табл. 2 приводится сопоставление данных, полученных обоими методами.

Таблица 2

Найдено Na_2O , %		Найдено Na_2O , %	
по экспресс-методике	по количественной методике	по экспресс-методике	по количественной методике
0,8	0,63	0,2	0,22
0,8	0,80	0,2	0,26
0,5	0,47	0,2	0,26
0,4	0,40	0,2	0,24
0,4	0,37	0,2	0,26
0,3	0,30		

Результаты проверки позволяют рекомендовать предлагаемый метод в качестве экспрессного для анализа алюмосиликатов на натрий.

М. М. ШТЕЙНБЕРГ и А. А. ПОПОВ

ВЫЯВЛЕНИЕ ОТПУСКНОЙ ХРУПКОСТИ ПРИ СТАТИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ

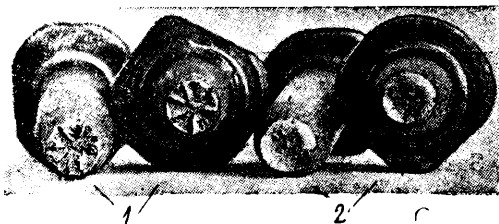
(Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова)

Отпускная хрупкость четко выявляется при ударных испытаниях, в то время как другие виды механических испытаний, в частности статическое растяжение, не выявляют хрупкого состояния. Так, при испытании стали 30ХГСА оказалось, что под влиянием замедленного охлаждения после отпуска ударная вязкость уменьшилась в три раза, в то время как остальные механические характеристики были примерно такими же, как у быстро охлажденных образцов (табл. 1).

Следует заметить, что, несмотря на одинаковые механические характеристики, изломы медленно и быстро охлажденных после отпуска разрывных образцов имеют несколько различный вид (см. рисунок).

Исходя из известной схемы А. Ф. Иоффе, показывающей, что температура перехода из вязкого в хрупкое состояние определяется соотношением между пределом текучести материала и его сопротив-

лением хрупкому разрушению, и учитывая, что при развитии отпускной хрупкости предел текучести остается неизменным, а порог хладноломкости сдвигается в область



Вид изломов разрывных образцов, закаленных с 870° в масле и отпущенных при 640°; охлаждение после отпуска:

1 — со скоростью 20° в час, 2 — в масле

более высоких температур, следует ожидать понижения сопротивления хрупкому разрушению в процессе развития отпускной хрупкости.

Если развитие отпускной хрупкости приводит к существенному понижению сопротивления хрупкому

Таблица 1

Механические свойства образцов в результате охлаждения после отпуска в масле и в печи со скоростью 20° в час

Режим термической обработки	Ударная вязкость кг.м/см ²	Предел прочности кг/мм ²	Предел текучести кг/мм ²	Относительное удлинение %	Поперечное сужение %	Твердость HВ
Закалка в масле от 870°, отпуск при 640°, охлаждение после отпуска:						
а) в масле	19,7	82,1	66,8	20,3	66,8	196
б) в печи (20° в час) .	7,0	80,6	64,1	20,7	65,9	187

разрушению, то целесообразно попытаться выявить явление отпускной хрупкости испытанием на статическое растяжение гладких образцов при низких температурах. В таких условиях можно ожидать разрушения образцов без заметной пластической деформации.

Для проверки этого обстоятельства разрывные образцы стали 30ХГСА закаливались в масле с температур 980 и 1150° и отпу-

пературы испытания, либо получение более крупного зерна.

Совсем иначе вели себя образцы, медленно охлажденные после отпуска. Все они обнаружили хрупкое разрушение без заметной или с очень незначительной пластической деформацией. Сопротивление хрупкому разрушению оказалось для них порядка 133—135 кг/мм² и 140—142 кг/мм² для температур закали 1150 и 980° соответственно.

Таблица 2

Механические свойства образцов, полученные в результате статического растяжения в жидком азоте

Термическая обработка	Сжатие поперечного сечения %	Сопротивление хрупкому разрушению кг/мм ²	Разрушающее напряжение кг/мм ²
Закалка с 1150°, охлаждение после отпуска:			
а) быстрое	35—40	—	210—230
б) медленное	0,0—0,2	133—135	—
Закалка с 980°, охлаждение после отпуска:			
а) быстрое	35—41	—	215—235
б) медленное	0,0—0,5	140—142	—

скались при температуре 640° в течение 2 час. После отпуска часть образцов охлаждалась в масле, а часть в печи со скоростью 20° в час. Высокая температура закали была взята для получения более крупного зерна, которое должно было вызвать хрупкое разрушение образцов, не только охлажденных в печи, но и образцов, быстро охлажденных после отпуска. Однако в дальнейшем оказалось, что хотя зерно стали, закаленной с 1150°, несколько крупнее, но эта разница незначительна. После указанной термической обработки все образцы подвергались статическому растяжению в жидком азоте. Результаты испытаний приведены в табл. 2. Образцы, быстро охлажденные после отпуска, как закаленные с 980°, так и с 1150°, разорвать хрупко не удалось; они обнаруживали сжатие поперечного сечения порядка 35—40%. Повидимому, для получения хрупкого разрушения необходимо либо еще большее понижение тем-

Хорошо известно, что в большинстве случаев при температуре жидкого азота разрывные образцы высокоотпущенных конструкционных сталей не удается разрушить хрупко, так как перед разрушением они дают заметную пластическую деформацию вплоть до образования шейки. Получение хрупкого разрушения на образцах, медленно охлажденных после отпуска, несомненно свидетельствует о понижении сопротивления хрупкому разрушению в процессе развития отпускной хрупкости.

Для сравнения изломов образцов, медленно и быстро охлажденных после отпуска, быстро охлажденные образцы надрезались и ломались при температуре жидкого азота. Со поставление видов излома еще раз подтвердило тот важный факт, что хрупкое разрушение при развитии отпускной хрупкости происходит по границам зерен, в то время как образцы, быстро охлажденные, после отпуска ломаются по зерну.

Выводы

Отпускная хрупкость может быть выявлена испытанием на статическое растяжение гладких образцов при низких температурах.

В процессе развития отпускной хрупкости понижается сопротивление хрупкому разрушению, причем это понижение связано с ослаблением границ зерен. Ослабление гра-

ниц зерен свидетельствует о том, что явление отпускной хрупкости связано с процессами, протекающими в пограничных зонах.

Использование описанной методики испытания даст возможность в некоторых случаях установить характер изменения ударной вязкости и порога хладноломкости при монотонном понижении сопротивления хрупкому разрушению.

П. Л. ЖДАНОВ

УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСЛОВНОГО ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ

В механических лабораториях заводов очень часто требуется производить в течение суток по несколько сот определений условного предела текучести $\sigma_{0,2}$. Методика, предусмотренная ГОСТ 1497—42, а также метод прямого нагружения слишком длительны и поэтому не всегда удовлетворяют требованиям производства.

Ниже изложен ускоренный метод прямого нагружения (без разгрузок к условному нулю), позволяющий в 2—3 раза увеличить скорость испытания.

Ускоренный метод прямого нагружения заключается в том, что выбираются 2—4 последовательные нагрузки, охватывающие нагрузку, относящуюся к условному пределу текучести $R_{0,2}$, и соответствующие им деформации, выраженные в делениях шкалы прибора. Каждая деформация является суммой упругой и пластической деформации для каждой нагрузки, превышающей нагрузку предела пропорциональности.

По ускоренному методу пластическая (остаточная) деформация определяется по разности между общей деформацией образца, зафиксированной прибором при данной нагрузке, и табличным значением упругой деформации для этой же нагрузки.

Например (табл. 1), при нагрузке 9200 кг общая деформация по прибору равна 69 делениям, для этой же нагрузки упругая деформация по табл. 2 равняется 52,0 делениям, следовательно остаточная деформация равняется $69,0 - 52,0 = 17,0$ делений шкалы прибора. Данные табл. 2 получены на основе статистической обработки большого экспериментального материала.

Таблица 1

Определение нагрузки, соответствующей условному пределу текучести, ускоренным методом прямого нагружения

№ нагружения	Нагрузка Р, кг	Отсчет по прибору	Остаточная деформация
1	9200	69	17,0
2	9400	72	18,5
3	9600	76	21,5

Нагрузка $R_{0,2}$, соответствующая условному пределу текучести, рассчитывается методом интерполирования по данным табл. 1.

$$\begin{array}{rcl} 9600 & \dots\dots\dots & 21,5 \\ 9640 & \dots\dots\dots & 18,5 \\ \hline 200 & \dots\dots\dots & 3,0 \\ \Delta & \dots\dots\dots & 1,5 \end{array}$$

$$\Delta = \frac{200 \cdot 1,5}{3} = 100 \text{ кг}$$

$$R_{0,2} = 9500 \text{ кг.}$$

Таблица 2

Значение упругих деформаций для хромоникельмолибденовой стали при различных нагрузках (в делениях прибора)

Нагрузка P , кг	00	100	200	300	400	500	600	700	800	900
1000	3,0	3,5	4,0	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	8,0	8,5
2000	9,0	9,5	10,0	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	14,0	14,5
3000	15,0	15,5	16,0	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	20,0	20,5
4000	21,0	21,5	22,0	23,0	23,5	24,0	24,5	25,0	26,0	26,5
5000	27,0	27,5	28,0	29,0	29,5	30,0	30,5	31,0	32,0	32,5
6000	33,0	33,5	34,0	35,0	35,5	36,0	36,5	37,0	38,0	38,5
7000	39,0	39,5	40,0	41,0	41,5	42,0	42,5	43,0	44,0	44,5
8000	45,0	45,5	46,0	47,0	47,5	48,0	48,5	49,0	50,0	50,5
9000	51,0	51,5	52,0	53,0	53,5	54,0	54,5	55,0	56,0	56,5
10000	57,0	57,5	58,0	59,0	59,5	60,0	60,5	61,0	62,0	62,5
11000	63,0	63,5	64,0	65,0	65,5	66,0	66,5	67,0	68,0	68,5

Для того чтобы проверить возможность применения ускоренного метода в практической работе, нужно было установить, насколько устойчивыми будут результаты определения $\sigma_{0,2}$ по этой методике, и среднестатистическую разность в определении условного предела текучести по двум методикам. С этой целью были проведены сравнительные испытания на 400 деталях хромоникельмолибденовой стали. Согласно техническим условиям от каждой детали испытывается по два разрывных образца. Первый образец испытывался по обычно применяемой методике ГОСТ 1497—42, а второй — ускоренным методом прямого нагружения.

Испытания показали, что разброс в определении $\sigma_{0,2}$ по двум методикам не превышает величины разброса, получающегося при рядовых испытаниях, когда условный предел текучести обоих образцов определяется одной стандартной методикой (табл. 3). Но все же нужно отметить, что в среднем условный предел текучести, определенный ускоренным методом, имеет несколько заниженное значение по сравнению с результатами определения стандартным методом. В среднем это занижение для 400 испытанных деталей составило 0,35%.

Причину занижения (вернее завышения $\sigma_{0,2}$ при испытании первого образца методом разгрузок) нужно

Таблица 3

Результаты сравнительных испытаний

№ образца	$\sigma_{0,2}$	№ образца	$\sigma_{0,2}$
1	99,4	1	84,5
2	98,2	2	85,7
1	98,5	1	85,1
2	95,0	2	84,7
1	90,9	1	83,8
2	89,4	2	83,4
1	92,5	1	86,8
2	92,0	2	86,8
1	99,0	1	95,9
2	99,5	2	96,3
1	92,3	1	91,8
2	93,8	2	91,5
		1	90,3
		2	90,8

Примечание. Образец 1 каждой детали испытан в соответствии с методикой ГОСТ 1497—42, образец 2 — ускоренным методом прямого нагружения.

искать в упрочняющем влиянии последовательно возрастающих нагрузок и разгрузок в области малых пластических деформаций при испытании образцов по методу, рекомендуемому ГОСТ 1497—42.

А. Л. НЕМЧИНСКИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ ОТРЫВУ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГЛАДКИХ ОБРАЗЦОВ¹

В практике нередко бывают случаи хрупкого (без заметной предварительной пластической деформации) разрушения изделий из малоуглеродистой и среднеуглеродистой стали. Определение сопротивления отрыву для этих материалов представляет важную задачу.

Прямое экспериментальное определение сопротивления отрыву пластичных материалов затрудняется появлением и развитием пластической деформации в образцах до достижения максимальными растягивающими напряжениями величины, соответствующей сопротивлению отрыву². Чтобы обойти это затруднение, в настоящее время применяется метод повышения предела текучести стали за счет понижения температуры испытания или за счет объемного напряженного состояния, создаваемого надрезом.

При применении надреза, вследствие пластической деформации у его вершины, изменяется коэффициент концентрации напряжений и оказывается крайне трудным количественно оценить сопротивление отрыву. Использование же пониженных температур испытания не всегда приводит к хрупкому разрушению гладких образцов, а кроме того, может изменить величину сопротивления отрыву.

В настоящей статье описывается разработанный нами способ определения сопротивления отрыву, разрешающий проводить испытание на гладких образцах (без резкой концентрации напряжений) в широком интервале температур, включающем и комнатную.

Способ заключается в испытании на разрыв гладкого образца, состоящего из тонкой прослойки испытуемого материала, прочно скрепленного по двум поверхностям с дру-

гим металлом, предел текучести которого выше сопротивления отрыву испытуемого материала (рис. 1).

Для обеспечения достаточной прочности соединения металлов можно применить либо сварку при

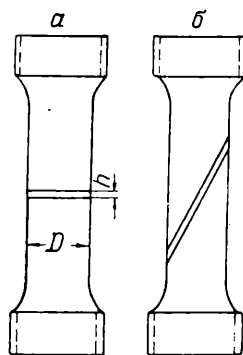


Рис. 1. Схема образца для определения сопротивления отрыву

горячей механической обработке, либо сварку при заливке тонкой пластины испытуемого материала жидким металлом, либо электрическую или газовую сварку.

Нами были опробованы два первых способа. Была достигнута прочность границы, превышающая сопротивление отрыву.

При растяжении такого образца пластическая деформация испытуемого материала (предел текучести которого ниже, чем у остальной части образца) будет затруднена из-за влияния контактных поверхностей. Степень затруднения пластической деформации зависит от отношения диаметра образца к толщине слоя испытуемого металла. Как показали проведенные нами опыты, путем выбора отношения диаметра образца D к толщине прослойки h можно уменьшить пластическую деформацию перед разрушением до необходимой величины, например, 1, 0,1 и даже до 0,01%.

¹ В порядке обсуждения.

² Н. Н. Давиденков, Известия АН СССР, ОТН, № 5 (1951).

На рис. 2 показана экспериментально установленная зависимость сужения площади поперечного сечения железной прослойки от отно-

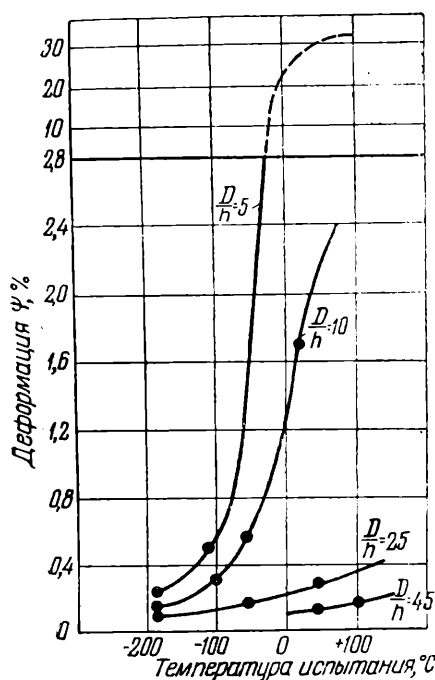


Рис. 2. Зависимость сужения площади поперечного сечения перед разрушением от отношения $\frac{D}{h}$ и температуры испытания

шения ее диаметра к толщине $\frac{D}{h}$, а также от температуры испытания на разрыв.

Благодаря ограничению пластической деформации перед разрушением и применению достаточно тонких прослоек испытуемого материала, оказалось возможным получать при комнатной, а также при повышенной температуре и малых скоростях деформирования хрупкое разрушение ряда материалов, в частности, железа и малоуглеродистой стали.

Чтобы выяснить, как влияет изменение сложного напряженного состояния, обусловленное изменением отношения $\frac{D}{h}$, или положения прослойки по отношению к продольной оси образца на результаты испытания, были поставлены два опыта.

В первом опыте³ сравнивались получаемые значения сопротивления отрыву при применении образцов диаметром 3 и 15 мм, имевших ферритную прослойку испытуемого материала (зерно № 7) толщиной 0,6 мм.

Во втором опыте различие в напряженном состоянии создавалось за счет разного расположения прослойки испытуемого металла (стаккой же структурой, как и в предыдущем опыте) относительно оси образца. Одна группа образцов имела прослойку, расположенную перпендикулярно оси образца, другая, — расположенную под углом 30° к оси (а и б на рис. 1).

Опыты показали, что, несмотря на различие в напряженном состоянии, полученные значения сопротивления отрыву оказались практически одинаковыми (табл. 1 и 2).

Таким образом, можно сделать вывод, что определяемая нами прочность действительно является константой материала, а расчет ее можно вести, исходя из силы, действующей вдоль оси образца.

Величину отношения диаметра образца к толщине прослойки можно выбирать в пределах от 10 до 30. Наиболее прочное соединение испытуемого материала с остальной частью образца получается при заливке пластинки из этого металла жидкой сталью. Толщина пластинки должна быть достаточно велика, чтобы пластинка не расплавилась, но вместе с тем не настолько, чтобы препятствовать приварке.

При выбранной толщине пластинки прочность границы была более 160 кг/мм², так что в некоторых опытах с особо прочным испытуемым металлом разрушение происходило по основному металлу (среднеуглеродистой высоколегированной воздушно-закаливаемой стали с пределом текучести 140—150 кг/мм²).

В случае сварки при горячей механической обработке прочность

³ Сопротивление отрыву определялось, как частное от деления максимальной нагрузки на первоначальную площадь поперечного сечения образца.

границы сильно зависит от температурыковки или прокатки, а также от последующего диффузионного отжига. Применение последнего мо-

Некоторые результаты опытов

Данные табл. 1 показали, что сопротивление отрыву ферритной

Таблица 1

Результаты сравнительных испытаний образцов диаметром 3 и 15 мм

Температура испытания °С	Образцы диаметром 15 мм		Образцы диаметром 3 мм	
	сопротив- ление отрыву кг/мм ²	характер излома	сопротив- ление отрыву кг/мм ²	характер излома
—190	91	Кристаллический	109	Кристаллический
	103	»	98	»
	105	»	113	»
	109	»	98	»
	105	»	112	»
	100	»	88	»
	99	»	109	»
Среднее	102		104	
—100	86	Кристаллический	88	Кристаллический
	87	»	90	»
	92	»	86	»
	85	»	90	»
	92	»	80	»
	93	»	95	»
	81	»	88	»
Среднее	87		88	
+20	80	Кристаллический		
	88	»		
	92	»		
	90	»	76	Волокнистый
	84	»	75	»
	84	»		
	83	»		
Среднее	86			
+100	80	Кристаллический		
	87	»		
	79	»		
	81	»		
	90	»		
	84	»		
Среднее	83			

жет очень существенно поднять прочность границы.

стали в температурном интервале от +100 до —100° почти постоянно

Таблица 2

Результаты сравнительных испытаний образцов, имеющих прослойку, расположенную перпендикулярно и под 30° относительно оси образца

Угол к оси образца	
90°	30°
91	95
103	101
105	85
109	104
105	104
100	107
99	107
Среднее 102	Среднее 103
Примечание. Температура испытания — 190° , $D = 15$, $h = 0,6$ мм.	

(наблюдается лишь небольшая тенденция к росту при понижении температуры). При дальнейшем понижении температуры от -100 до -190° сопротивление отрыву возрастает на 15—20%. Чтобы проверить, насколько общим является такой характер зависимости сопротивления отрыву от температуры, было поставлено несколько опытов. Для испытания были взяты образцы, в которых прослойка представляла собой железо с зерном № 4—5 и 6, а также углеродистую сталь ($\sim 0,25\%$ C) с зерном № 7. Диаметр образцов был 15 мм, толщина прослойки 0,6 мм. Содержание углерода и размер зерна в прослойке испытуемого металла варьировались путем термической обработки.

Результаты испытания показали, что у сталей с ферритной структурой общий характер зависимости сопротивления отрыву от температуры одинаков. Различие между ними состоит только в уровне сопротивления отрыву.

Сопоставление данных Элдина и Коллинза⁴ по влиянию весьма низ-

ких температур на сопротивление отрыву стали 1020 с нашими данными для стали с зерном № 6 и 7 (рис. 3) показало, что сопротивление отрыву вблизи абсолютного нуля примерно на 30—40 кг/мм² выше, чем при комнатной температуре.

Максимальное отклонение результатов отдельных определений сопротивления отрыву малоуглеродистой стали составляет по отноше-

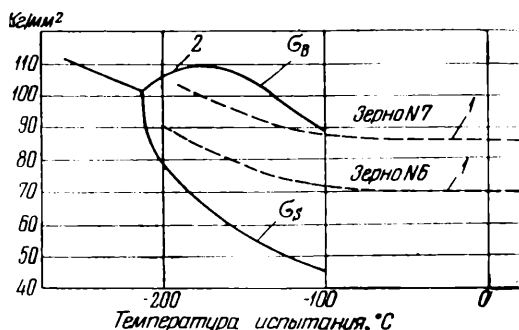


Рис. 3. Сопоставление данных исследований:

1 — наши данные; 2 — данные Элдина и Коллинза

нию к средней величине 5—10%, т. е. значительно меньше, чем у таких хрупких материалов, как чугун или высокоуглеродистая сталь. Это явление, как и слабое проявление масштабного фактора, повидимому, обусловлено меньшим размером дефектов в испытанных нами материалах.

Выводы

1. Предложен и опробован новый способ определения сопротивления отрыву. Этот способ применим для тех материалов, сопротивление отрыву которых ниже предела текучести высокопрочных конструкционных сталей.

2. Применение нового метода дает возможность установить зависимость сопротивления отрыву от температуры, влияние состава стали, ее структуры и состояния на сопротивление отрыву, а также определить сопротивление отрыву некоторых цветных металлов.

⁴ А. С. Элдин и Е. Коллинз, Джорнел оф эплайд физикс, 1296 (1951).

И. И. ГОРЮНОВ и И. П. БАШКОВ

ВЫБОР ПРОБЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛА ТОЧНЫХ ОТЛИВОК

Образцы и пробы для исследования

Вследствие возрастающего в последнее время производства точных отливок вопрос о механических испытаниях литого металла приобретает все более и более важное значение. Этот вопрос сводится к выбору оптимальной геометрической формы определенной пробы металла, из которой в дальнейшем должны быть изготовлены соответствующие образцы для механических испытаний, и к выбору расположения комплекта образцов при непос-

металла являются гагаринские образцы диаметром 5 мм, длиной 25 мм или образцы ГОСТ 1497—42, а также стандартные образцы с надрезом для определения ударной вязкости ГОСТ 1524—42.

В результате большого числа экспериментов было выяснено, что указанным выше требованиям в отношении получения стабильных показаний механических свойств литого металла удовлетворяют про-

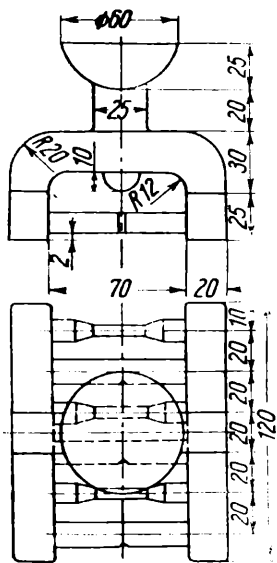


Рис. 1. Схема пробы № 1 для получения литых образцов в виде точных отливок

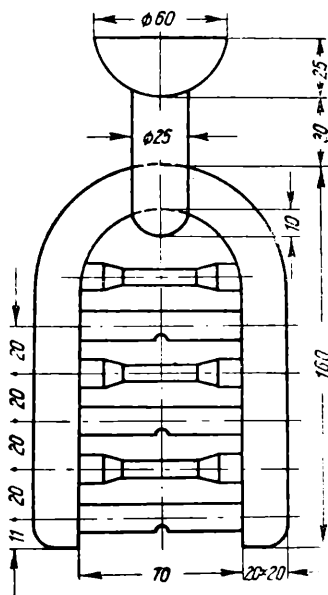


Рис. 2. Схема пробы № 2 для получения литых образцов в виде точных отливок

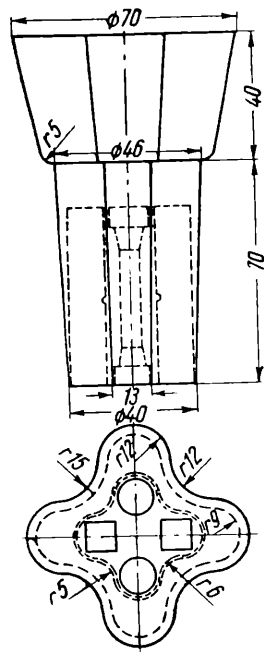


Рис. 3. Схема пробы № 3 для получения заготовки, из которой механическим путем должны быть вырезаны образцы

редственной их отливке. Критерием этого оптимального решения служит стабильность в показаниях механических характеристик при параллельном испытании нескольких рядом расположенных образцов.

Наиболее распространенными видами образцов для определения механических характеристик литого

бы, представленные на рис. 1, 2, 3 и 4.

Первые две пробы (рис. 1 и 2) предназначены для изготовления литых образцов в виде точных отливок, а пробы, изображенные на рис. 3 и 4,— для изготовления образцов путем механической обработки (образцы показаны на рисунках пунктиром).

В первых двух пробах заполнение форм со стороны головок происходит равномерно. Это обеспечивает получение однородных по своей структуре литых образцов¹.

Модели образцов были изготовлены из смеси ПС 60—40 (парафина 60 %, стеарина 40 %). Эти мо-

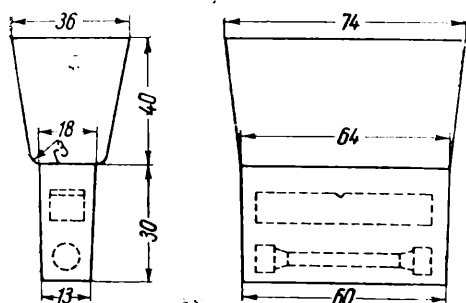


Рис. 4. Схема пробы № 4 для получения заготовки, из которой механическим путем должны быть вырезаны образцы

дели были собраны в агрегаты и покрыты маршалито-этилсиликатными составами (67 % маршалита и 33 % гидролизованного раствора этилсиликата). Пробы № 1 и 2 были покрыты тремя слоями этого раствора, а пробы № 3 и 4 — пятью слоями.

После сушки модельные агрегаты формовались в комбинированном наполнителе. Верхние и нижние пробки были приготовлены из кварцевого песка (90 %) и жидкого стекла (10 %). Середину формы набивали сухим полевошпатовым песком, просеянным через сита № 6 и 70. Этот просев позволял удалить из песка крупные и мелкие зерна. Удаление модельного состава из полости формы производили при температуре 180°, а прокаливанию формы — при 900° (в течение часа). Все формы при температуре 800—850° одновременно заливали сталью марки 50. Температура заливки была 1560—1580°. После химической очистки в каустической соде образцы отрезались от литников и подвергались нормализации.

¹ В разработке конструкций проб принимали участие инж. Н. М. Степанов и докт. техн. наук Б. Б. Гуляев.

Далее испытывались механические характеристики этих образцов.

Результаты механических испытаний

Влияние конструкции пробы на механические свойства металла для точных отливок показано на рис. 5 и 6.

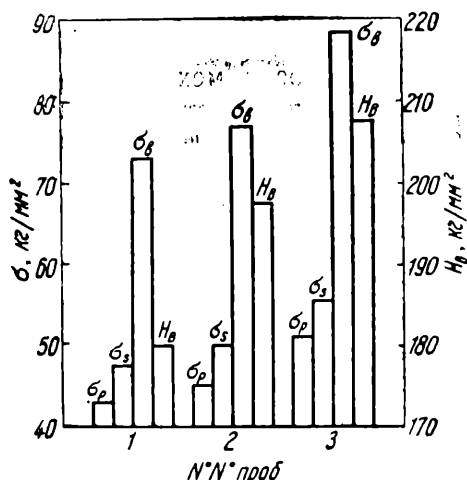


Рис. 5. Зависимость механических свойств (прочностных) от способа изготовления образцов

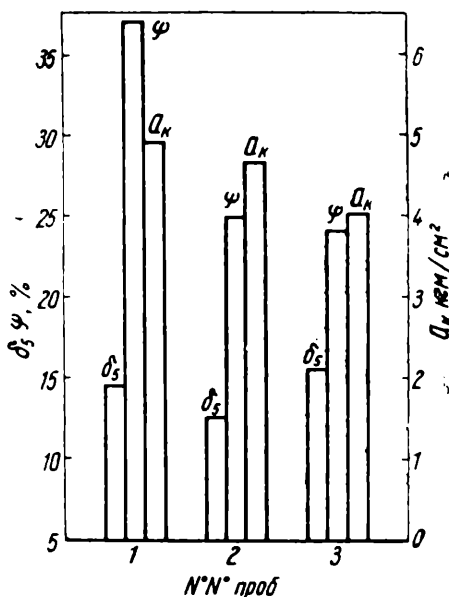


Рис. 6. Зависимость механических свойств (пластических) от способа изготовления образцов

Из рисунков следует, что абсолютные значения прочностных характеристик и твердости у образцов, полученных путем механиче-

ской обработки, оказываются значительно выше, чем у литых образцов.

Отношение предела пропорциональности и предела текучести к пределу прочности для всех проб практически одинаково. Более высокие значения предела прочности и текучести наблюдаются у образцов, изготовленных путем механической обработки, в то время как более высокие значения относительного удлинения, сужения, а также ударной вязкости оказываются у литых образцов. Наиболее высокие пластические свойства показали литые образцы пробы № 1. Для повторной проверки образцы этой пробы в количестве шести комплектов были отлиты дополнительно по той же технологии. Результаты механических испытаний этой партии образцов приводятся в таблице.

Результаты механических испытаний стали марки 50 (0,48% С, 0,77% Mn и 0,23% Si) при отливке образцов пробы № 1

№ образцов	σ_p кгс	σ_s кгс	σ_b кгс	δ %	ψ %	α_k кгс/см ²
	мм ²	мм ²	мм ²			см ²
1	42,6	44,5	68,7	15,7	37,7	11,4
2	42,8	47,3	68,5	13,7	38,0	8,2
3	40,7	44,4	67,0	20,0	44,0	7,9
4	41,9	46,0	68,0	14,0	34,0	6,6
5	39,8	44,0	64,6	19,3	41,0	6,9
6	39,8	44,3	65,8	13,7	43,7	6,7

Как видно из таблицы, стабильность результатов испытаний может считаться вполне удовлетворительной, а абсолютные значения механических характеристик достаточно высокими.

Ударные образцы № 1—3 (верхние три строчки таблицы) подвергались механическим испытаниям без шлифовки в литом виде. Ударные образцы № 4—6 шлифовались на глубину 0,5 мм. Ударная вязкость образцов без шлифовки получалась около 9,2 кгс/см², а шлифованных образцов — 6,7 кгс/см². Следовательно, снятие обезуглероженного слоя понижает ударную вязкость примерно на 37%. Испы-

гание механических свойств металла для точных отливок производилось и на пробах других конструкций.

Влияние метода заливки на механические свойства образцов пробы № 2

Исследование влияния метода заливки на механические свойства металла точных отливок производилось на образцах пробы № 2.

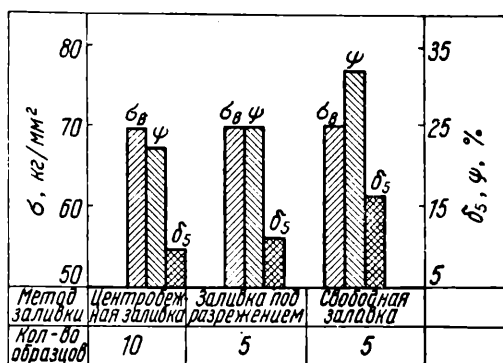


Рис. 7. Зависимость механических свойств образцов от способа заливки

Было изучено 3 метода заливки: свободная заливка, заливка под разрежением и центробежная. Заливка под центробежным давлением производилась на машине с вертикальной осью вращения и горизонтально расположенными формами. На рис. 7 показаны полученные механические свойства образцов (σ_b , δ_s , ψ) в зависимости от метода заливки.

Как и следовало ожидать, при свободной заливке механические свойства получились выше по сравнению с заливкой под разрежением и центробежным давлением. Это объясняется тем, что действие центробежных сил, а также разрежение направлено перпендикулярно к оси образцов. Вследствие этого в образцах получается повышенная пористость, что и приводит к понижению механических свойств. Эта серия опытов позволила сделать вывод о целесообразности изготовления проб № 1 и 2 свободной заливкой.

Выводы

Исследование показало, что высокие механические свойства могут быть получены при испытании литых образцов и образцов, изготовленных из литых проб механической обработкой. Преимущества литых образцов в том, что сокращается механическая обработка и получаются более высокие пластические и вязкие свойства металла. Кроме того, литые образцы диаметром 5 мм с обезуглероженной поверхностью характеризуют не только качество металла плавки, но также с некоторым приближением характеризуют и качество отливки.

Наиболее высокие механические свойства металла для точных отливок получились на образцах пробы № 1. Преимущество этой пробы состоит в том, что питание литых образцов осуществляется с двух сторон — с двух головок. Это позволяет получить здоровый металл не только в шейках, но и в головках.

Испытание образцов без шлифовки дает возможность использовать полезное влияние литой корки и обезуглероженного слоя: литая корка обеспечивает более высокие прочностные свойства, а обезуглероженный слой — повышение пластических и вязких свойств металла за счет 0,2—0,5 мм ферритной зоны.

Конструкция пробы № 2 тоже обеспечивает питание обеих головок образцов, но последние при заливке располагаются в вертикальной плоскости, тогда как образцы пробы № 1 располагаются в горизонтальной плоскости. Это обстоятельство, повидимому, и позволяет получить более высокие механические свойства образцов пробы № 1 по сравнению с образцами пробы № 2. Таким образом для изготовления литых образцов может быть рекомендована проба № 1.

Пробу № 1 наиболее целесообразно применять при производстве высоколегированных сталей и сплавов, не поддающихся или плохо поддающихся механической обработке.

Для изготовления образцов путем механической обработки можно рекомендовать использование пробы № 4. Проба № 4 по сравнению с пробой № 3 имеет преимущества лишь в том, что она упрощает процесс вырезки образцов; механические свойства образцов проб № 3 и 4 получаются практически одинаковыми.

Пробу № 4 целесообразно применять при производстве отливок из углеродистых и низколегированных сталей. Она обеспечивает получение более стабильных показателей механических свойств металла и лучше характеризует свойства металла данной плавки.

С. Н. МЫЛКО и А. А. БОБРИЦЕВ

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОТБОРА ПРОБ НА ВЕЛИЧИНУ ПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛА¹

(Ворошиловградский завод им. Октябрьской революции)

В результате многочисленных наблюдений на нашем заводе было замечено, что при соблюдении тех-

нологии выплавки стали и проката, а также штабелировании горячих листов, листы некоторых плавок обнаруживают резкое ухудшение пластических свойств. Изменение механических свойств металла в данном случае имело место не в связи с

¹ Статья печатается в дискуссионном порядке. Редакция приглашает заводские лаборатории, имеющие опыт в этом вопросе, поделиться своими материалами.

ликвацией. В результате металловедческого исследования структуры металла не удалось установить причины этого явления.

Была проведена проверка влияния способа отрезки проб от листов стали толщиной 18 мм. Пробы отрезались на ножницах или с помощью автогенной резки. При отрезке проб на ножницах, имеющих затупленные, отстоящие далеко друг от друга ножи, и при правке проб в холодном состоянии в металле могут возникнуть внутренние напряжения. Для выявления напряжений пробы, отрезанные на ножницах, были в дождливый день подвергнуты воздействию атмосферного воздуха в течение 24 час. В результате на всех образцах были обнаружены линии силовых напряжений. Металл по этим линиям покрылся ржавчиной, что легко объясняется электролитической природой коррозии. Между линиями металл не корродировал. Эта проверка ясно показала наличие в металле проб значительных напряжений которые должны были снизить пластические свойства.

Наличие напряжений в пробах, отрезанных на ножницах, потребовало применения автогенной резки. Для предупреждения влияния на свойства подкаленного слоя у места резки давался припуск в 6—8 мм на сторону, который позже снимался на строгальном или фрезерном станке. При этом способе резки коробления не наблюдалось.

В табл. 1 показаны результаты испытаний механических свойств проб стали, отрезанных от одних и тех же листов обоими способами.

Из табл. 1 видно, что брак по механическим свойствам при отрезке проб на ножницах возрастает почти в 9 раз.

Таблица 1
Результаты испытаний проб стали

Способ отрезки	Испытано штук	Забраковано штук		% брака
		по величине удлинения	по величине ударной вязкости	
Автогеном . .	21	1	—	4,7
Прессноножницами . . .	27	5	6	40,7

Таблица 2
Значения механических свойств, полученных при испытании образцов стали

Температура °С		Способ резки проб	Первичные испытания		
начала испытаний	конца испытаний		σ_b кг/мм ²	δ_{10} %	σ_k кг/мм ²
1152	757	Автогеном .	43,4	23,3	8,2
1146	770	Ножницами .	44,4	21,5	7,3

Примечание. Образцы отрезались от листов размером 5940 × 1960 . 18 мм.

В табл. 2 показаны средние результаты механических испытаний вышеуказанных листов.

Из табл. 2 видно, что при отрезке проб на ножницах предел прочности оказывается на 1 кг/мм² выше, а пластические свойства ниже — удлинение на 7,8% и ударная вязкость на 11%.

Таким образом отрезка проб листового металла ножницами приводит к снижению пластических свойств. Отрезка проб автогенной резкой с последующим снятием закаленного слоя на станке позволяет правильно определять механические свойства и должна быть рекомендована ГОСТ.

ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

А. Г. СВИРИДОВ

ОБ ОДНОЙ ОШИБКЕ ПРИ РАБОТЕ С МИКРОФОТОМЕТРОМ

(Физический институт им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР)

Обычно при анализе работы микрофотометров рассматривают явления рассеяния света в эмульсии фотопластинки. В частности, этим объясняется тот факт, что микрофотометры различной конструкции или даже микрофотометры одного типа, но с разной апертурой объективов, дают различные значения оптической плотности почернения одного и того же измеряемого участка фотопластинки¹.

Мы хотим указать на один тип рассеяния, который может служить источником серьезных ошибок. В нашей практике встретился случай, когда один и тот же тип эмульсии при измерении на микрофотометре МФ-2 дал сначала один вид кривой почернения с прямолинейным участком, простирающимся до $S = 2,0$, а через некоторое время кривую почернения с прямолинейным участком лишь до $S = 1,4$ (кривая 1 на рис. 1). Кривая строилась

для ртутной линии $\lambda = 5770\text{Å}$ (применялась ртутно-кварцевая лампа ПРК-2) по маркам почернения, полученным со стандартным девяностиступенчатым ослабителем на спектрографе ИСП-51 с длиннофокусными ($F = 800\text{ мм}$) коллиматором и камерой.

Промер этой спектрограммы на другом экземпляре микрофотометра МФ-2 дал получавшуюся ранее кривую почернения с прямолинейным участком до значений $S = 2,0$ (кривая 2 на рис. 1).

Выяснилось, что причина столь большой разницы в кривых почернения заключалась в небольшом загрязнении верхнего объектива микрофотометра, проектирующего фотопластинку на щель фотоэлемента. Влияние загрязнения можно пояснить следующим образом. Пусть объектив O (рис. 2) отображает на щель микрофотометра K некоторый участок спектральной линии A на фотопластинке Π . Соседние участки спектрограммы отображаются на других участках экрана C ; например, точка B отображается в точке B' и т. д. При отсутствии рассеяния на объективе свет от

соседних участков спектрограммы, прилегающих к фотометрируемой площадке, не попадает на щель микрофотометра. Нали-

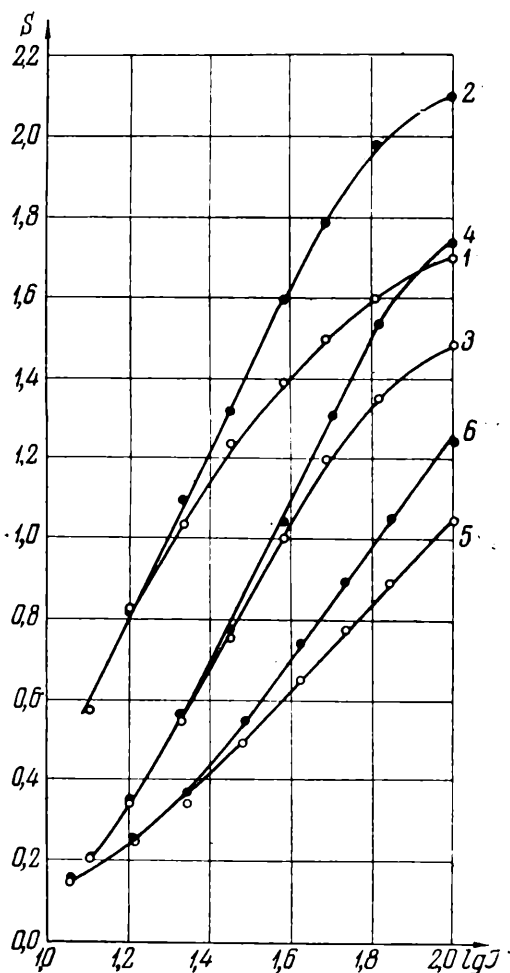


Рис. 1. Кривые почернения фотопластинки: $\circ$ — верхний объектив микрофотометра загрязнен, $\bullet$ — верхний объектив микрофотометра чистый.

Кривые 1—4 — получены при ширине изображения фотометрируемой линии 0,2 мм; кривые 5, 6 — при ширине изображения 0,05 мм.

¹ С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, гл. III, Гостехиздат (1946). В. К. Прокофьев, Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. 1, гл. V, Гостехиздат (1951).

чие же пыли или загрязнений на объективе O может повести к тому, что часть лучей, идущих от близких к фотометрируемому участку спектрограммы, благодаря рассеянию на загрязнении изменит свое направление и попадает на щель микрофотометра. Если предположить, что при фотометрировании линии и при фотометрировании фона фотопластинки, из-за загрязнения на объективах, через щель микрофотометра пройдет дополнительно от соседних участков фотопластинки свет с интенсивностью ΔI , то измеренное почернение будет

$$S' = \log \frac{I_0 + \Delta I}{I + \Delta I}.$$

где I — интенсивность света, прошедшего через фотометрируемый участок изображения линии, а I_0 — интенсивность света, прошедшего через незагрязненное место фотопластинки.

Разлагая $\lg \frac{I_0 + \Delta I}{I + \Delta I}$ в ряд и ограничиваясь членами первого порядка малости, получим:

$$S' = \lg \frac{I_0}{I} - \left(\frac{\Delta I}{I} - \frac{\Delta I}{I_0} \right) = S - \left(\frac{\Delta I}{I} - \frac{\Delta I}{I_0} \right),$$

где S — значение оптической плотности почернения, которое получилось бы с объективом, не вызывающим рассеяния света,

$$\Delta S = S - S' = \left(\frac{\Delta I}{I} - \frac{\Delta I}{I_0} \right). \quad (1)$$

Так как $\frac{\Delta I}{I} - \frac{\Delta I}{I_0} > 0$, то $S > S'$.

Из формулы (1) следует, что разница в почернениях ΔS растет с увеличением отношения $\frac{I_0}{I}$, т. е. с увеличением абсолютного значения оптической плотности почернения.

На рис. 1 представлены кривые почернения, полученные экспериментально на микрофотометре МФ-2 с загрязненным (кривые 3 и 5) и с чистым (кривые 4 и 6) верхним объективом. Как видно из рис. 1, разница в почернениях ΔS растет с увеличением S . Для $S' = 1,5$ величина ΔS достигает значений 0,2, при ширине фотометрируемой линии в 0,2 мм. Для более узких линий (кривые 5 и 6) порядка 0,05 мм ΔS становится равной 0,2 уже при почернении $S' = 1,0$. Определив ΔS из кривых рис. 1, можно вычислить долю рассеянного света, падающего на щель микрофотометра при загрязнении объектива. Расчет показывает, что ΔI в описываемом нами случае составляет 0,5—0,7% от I_0 при фотометрировании линий с шириной 0,2 мм. При фотометрировании более узких линий ΔI увеличивается до 2%.

Небольшое, точно такое же, загрязнение нижнего объектива микрофотометра МФ-2, проектирующего осветительную щель на фотометрируемую пластинку, не вносит су-

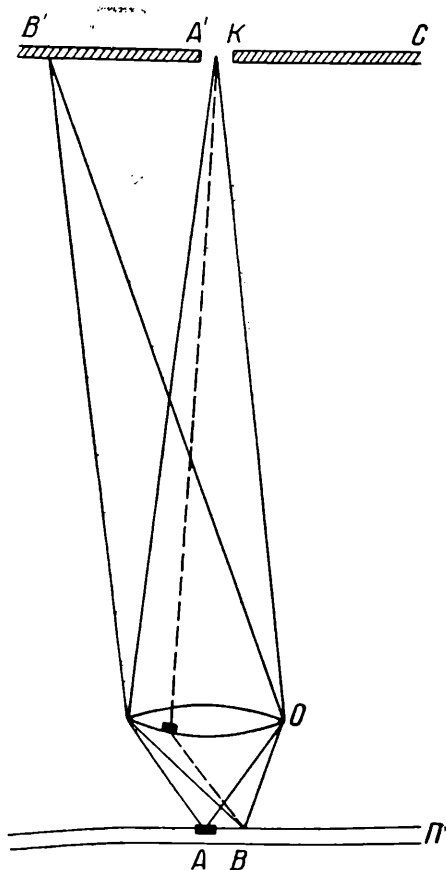


Рис. 2. Схематический ход лучей при проекции фотометрируемой спектрограммы на щель микрофотометра: пунктирная линия показывает путь луча, рассеянного на загрязнении объектива

ществленных изменений в ход кривых почернения.

Таким образом, пылинки, пятна, отпечатки пальцев и другие загрязнения на верхнем объективе микрофотометра МФ-2, увеличивая долю рассеянного света, падающего на щель микрофотометра, вносят существенное искажение в результат измерения плотности почернения изучаемой линии. Кроме того, изменение распределения плотности почернения на спектрограмме вблизи измеряемой линии, вызванное, например, появлением в некоторых спектрах линий дополнительных примесей, изменением фона вблизи линии и т. д., также изменяет интенсивность рассеянного света. Это, в свою очередь, изменяет результаты фотометрирования изучаемого объекта и может служить источником ошибок при спектральном количественном анализе.

Е. И. ТОМИНА и К. Б. ЧЕРНЫШЕВА

ОБ ОДНОМ ПРИЕМЕ РАСШИФРОВКИ МЕСТ РАВНЫХ ПОЧЕРНЕНИЙ В СПЛОШНОМ СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ

Количественное изучение полос поглощения в ультрафиолетовой области на приборах типа спектр-фотометр не отличается большой чувствительностью, главным образом из-за использования линейчатого спектра. Применение сплошного спектра создает некоторые затруднения в отметке мест равных почернений и определении длины волны этих мест.

В настоящей работе описывается приспособление для отметки мест равных почернений и расшифровки их по длинам волн.

Определение мест равных почернений

Регистрация мест равных почернений производится специально сконструированным приспособлением, показанным на рис. 1.

Регистратор мест равных почернений надевается на объектив микрофотометра при помощи хомутика *a*. Он состоит из втулки *1* с перемещающимся внутри металлическим стержнем *2*, заканчивающимся винтом *3*, которым закрепляется в прорезе стержня кусок лезвия бритвы *4*.

Перед началом работы регистратор необходимо сцентрировать. Для этого на каретку микрофотометра помещается пластинка с рядом параллельных железных спектров. Передвижением каретки одна из линий железного спектра устанавливается под острие регистратора. Нажатием кнопки *5*

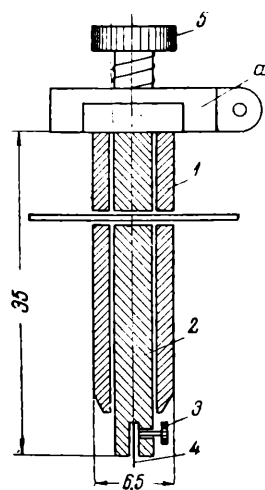


Рис. 1. Схема приспособления для регистрации мест равной степени почернений

острие приводится в соприкосновение с эмульсией, и при перемещении каретки микрофотометра наносится риска перпендикулярно линии спектра.

Определение мест равных почернений в исследуемом спектре сводится к следующим операциям.

На одну и ту же пластинку со спектром анализируемого вещества снимается железный спектр или шкала длины волн. Микрофотометром находится одно из мест равных почернений. Передвижением каретки железный спектр (шкала) подводится под острие бритвы и наносится риска, как указано выше. Ширина риски не превышает ширины спектральной линии. Затем вся операция повторяется заново до тех пор, пока все места равных почернений не будут отмечены.

На рис. 2 приведен спектр бензола с нанесенными рисками, соответствующими местам равных почернений.

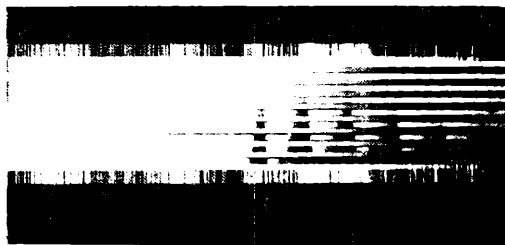


Рис. 2. Спектр бензола

Длины волн равных почернений могут быть определены двумя способами, обеспечивающими, примерно, одну и ту же точность — при помощи шкалы длины волн или спектра железа.

Расшифровка мест равных почернений по длинам волн

С помощью спектропроектора на миллиметровую бумагу проектируются спектр железа и шкала, сфотографированные на одну и ту же пластинку. Затем строится дисперсионная кривая и изображение шкалы обводится тушью на миллиметровой бумаге. Для расшифровки мест равных почернений по длинам волн негатив с нанесенными на нем рисками, как было указано выше, проектируется на миллиметровую бумагу так, что сфотографированная на той же пластинке шкала и шкала, начерченная тушью, совпадают (одинаковое увеличение). Далее положение рисков фиксируется на шкале, и по дисперсионной кривой находится длина волны, соответствующая каждой риске.

Можно, не пользуясь шкалой, на пластинку, на которую снят исследуемый спектр, сфотографировать спектр железной дуги. Следует спроектировать этот негатив и совместить «опорную» линию железного спектра с тем местом шкалы, нанесенной на бумагу, которая соответствует этой длине

волны. Далее по рискам, шкале и дисперсионной кривой определяются длины волн, как и в способе, описанном выше.

Оба описанные здесь приема расшивки мест равных почернений не требуют много времени, освобождают от утомительной работы с компаратором и в то же время дают вполне достаточную точность.

В качестве примера применения описанного выше метода приводим кривую распределения интенсивности почернения для бензола в этиловом спирте (рис. 3), полученную по 120 точкам на спектрографе ИСП-22.

В качестве опорных точек были выбраны линии спектра железа — 2598—3448 Å.

Бензол очищен по методу Свентославского, температура кипения препарата 80,2°, начало кристаллизации 5,5°.

На этой же кривой приведены значения коэффициента погашения по данным Гордона и Поуэлла¹. В качестве растворителя этими авторами применялся гексан и гептан, однако значения коэффициентов погашения очень точно совпадают с нашими, так же как и положения основных максимумов. Такое же хорошее совпадение основных максимумов бензола и его производных наблюдается при сопоставлении нашей кривой с дан-

ными А. Е. Штандель и Ю. В. Шостенко², хотя они работали с другими растворителями и на другой аппаратуре.

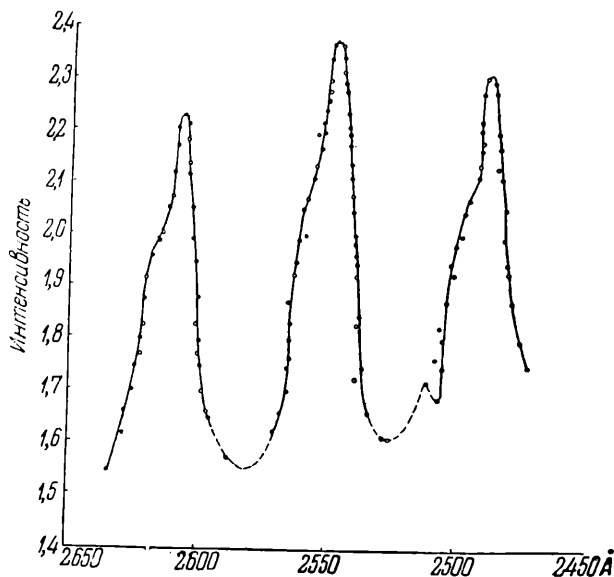


Рис. 3. Кривая распределения интенсивности почернений при растворении бензолов в этиловом спирте

Очевидно, что влияние растворителя на формулу кривой поглощения в приведенном случае почти не сказывается.

¹ Гордон и Поуэлл, *Джорнел оф ин-ститют оф петролеум*, т. 31, 263, 428 (1945).

² А. Е. Штандель и Ю. В. Шостенко. *Журнал прикладной химии*, XXI, 2, 173—184 (1948).

Х. И. ЗИЛЬБЕРШТЕЙН и Л. П. МАКАРОВ

НЕКОТОРЫЕ ПРИЕМЫ РАБОТЫ С УГОЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

(Институт химии силикатов Академии наук СССР)

В практике спектрального анализа часто возникает необходимость придать электродам строго определенные форму и размеры. Для этих целей вполне оправдало себя применяемое в нашей лаборатории приспособление (рис. 1), действующее по принципу карандашной точилки. Обойма изготавливается из любого металла. Режущие части — стальные. Оправка с торцевым ножом сменная. Положение и форму бокового ножа также можно менять в соответствии с требуемыми диаметром и формой проточенного электрода¹. Ножи и сверла пе-

риодически затачиваются. Приспособление закрепляется в патроне электродрели или на валу небольшого моторчика и вращается со скоростью несколько сот оборотов в минуту. Уголь держат в руках, продвигая его по мере обработки вглубь точилки до упора. Обработка одного электрода продолжается 10—15 сек.

Дальнейшая подготовка электродов к съемке требует в ряде случаев дополнительной очистки заточенных поверхностей от возможных загрязнений. Такая очистка может быть проведена в дуге или в искре, в зависимости от применяемого для анализа источника света. В практике нашей лаборатории очистка ведется в дуге постоянного тока. Очищаемый уголь включается в качестве анода, и в течение нескольких се-

¹ Если диаметр стандартных углей велик, то при уменьшении его автоматически уменьшится или ликвидируется искрение заводских спектральных углей, затрудняющее, обычно, точную установку электродов в штативе дуги.

кунд через дугу пропускается постоянный ток силой 20—25 а. В результате этой операции электрод на глубине около одного миллиметра практически освобождается от содержащихся в нем примесей кремния, железа и некоторых других элементов. Кальций, магний и бор, как правило, остаются в угле, хотя количество их и уменьшается.

Для сокращения времени очистки большой партии углей нами применяются специальные металлические блоки — держате-

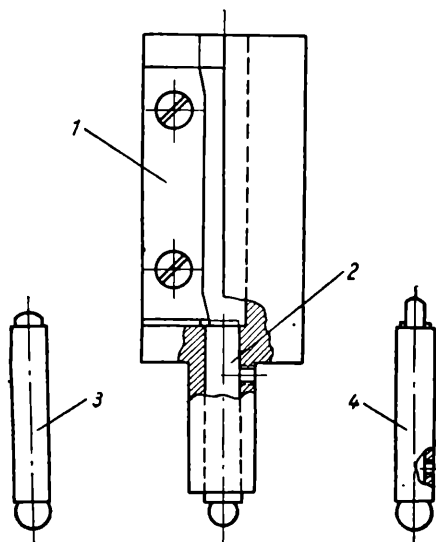


Рис. 1. Приспособление для заточки углеродных электродов:
1 — боковой нож; 2 — оправка с плоским торцевым ножом; 3 и 4 — оправки с выпуклым ножом и сверлом

ли электродов, показанные на рис. 2. В откидную планку блока вделана разрезная стальная пружина, обеспечивающая

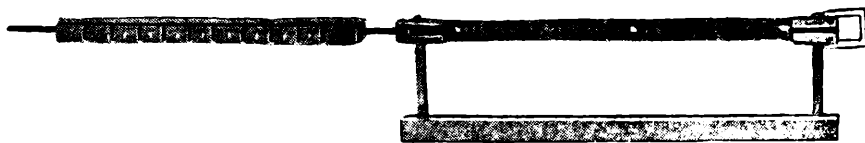


Рис. 2. Блок-держатель электродов

надежный единообразный зажим углей и вместе с тем предохраняющая их от поломки. В таком же блоке хорошо закрепляются и угли, имеющие значительное искривление.

Заряженный электродами блок помещается в паз металлической площадки, укрепленной в нижнем держателе штатива дуги (рис. 3). Этот держатель упрочнен подкосом. Установив один из крайних электродов блока под чистым верхним электродом на расстоянии 3—4 мм, зажигают при помощи высокочастотной искры на 5 сек. дугу постоянного тока. Выключая дугу и продвигая блок по пазу, повторяют эту операцию

последовательно для всех электродов, закрепленных в блоке. Очистка партии в 100 электродов может быть выполнена таким способом за 15—20 мин.

При проведении спектрального анализа растворов иногда практикуется предварительная пропитка торцевых поверхностей углеродных электродов каким-либо веществом, препятствующим проникновению испытуемых растворов вглубь угля. Использование блоков-держателей значительно ускоряет и эту операцию, так как позволяет проводить ее сразу для целой партии электродов. Для этого пропитывающее жидкое вещество помещают в узкую длинную ванночку, в которую погружают торцевые поверхности всех закрепленных в одном блоке углей. Этим достигается также и большее единообразие пропитки.

Нанесение испытуемых растворов на электроды и высушивание их также успешно осуществляются в блоках-держателях.

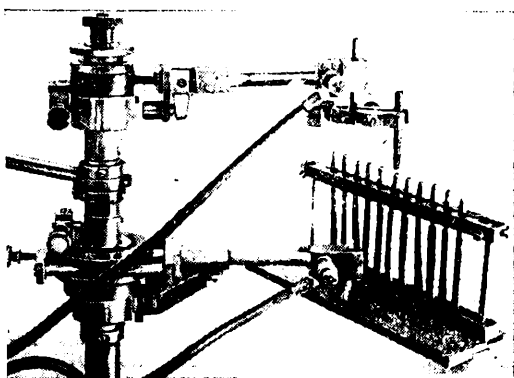


Рис. 3. Расположение углеродных электродов при очистке обжигом

Зарядка блоков заточенными углями и изъятие готовых для съемки электродов производится легко и быстро. Введя неболь-

шие усовершенствования, можно установку для обжига электродов в блоках использовать и для фотографирования спектров растворов, нанесенных на эти электроды, еще более сократив, таким образом, время выполнения анализа.

При количественном спектральном анализе предъявляются высокие требования к единообразию и точности установки межэлектродного промежутка. В ряде случаев, например, при определении малых содержаний элементов в растворах, для контроля правильности установки промежутка нельзя вводить в него калиброванные пластинки из-за возможности загрязнений или ме-

ханических повреждений помещенной на электрод пробы.

В нашей лаборатории установка электродов и контроль промежутка производится при помощи простого приспособления, жестко связанного с подвижной частью штатива (рис. 4). Откидная низковольтная лампочка в своем рабочем положении дает увеличенное, примерно, в 8 раз теневое изображение обоих электродов на белом экране, где начерчены контуры электродов при их правильном расположении. В результате совмещения изображения электродов с этими контурами получается с хорошей точностью правильная взаимная установка электродов и требуемая величина зазора между ними. Такой способ контроля одинаково пригоден как при вертикальном, так и при горизонтальном расположении электродов. Смену обоих электродов рекомендуется производить поочередно. Полезно также через каждые 8—10 снимков контролировать положение электродов на оптической оси спектральной установки при помощи откидной стрелы-указателя и величину дугового промежутка по стеклянному шаблону (на электродах без пробы).

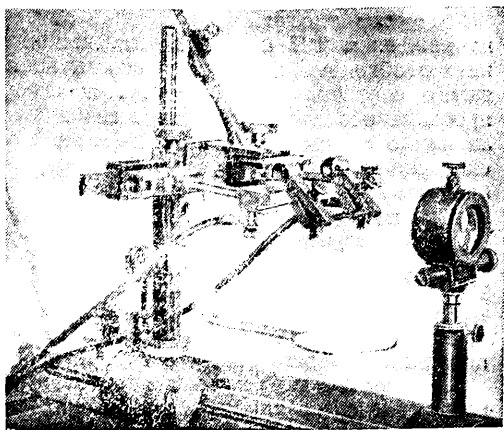


Рис. 4. Штатив с приспособлением для контроля положения и размеров межэлектродного промежутка

Все описанные приспособления изготовлены в механической мастерской и в физической лаборатории Института.

Н. Г. ГЕРАСИМОВА и К. И. ТАГАНОВ

✓ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТБИРАТЕЛЬ ПРОБЫ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Применение явления переноса вещества в электрическом разряде в качестве средства для отбора пробы от металлов и сплавов открыло новые возможности спектрального анализа объектов, расположенных вне лаборатории¹.

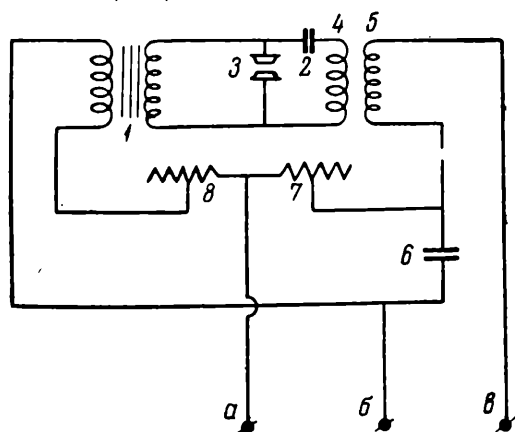


Рис. 1. Схема генератора активизированной дуги переменного тока

Ниже описана разработанная нами переносная установка, состоящая из портатив-

ного генератора дуги переменного тока и пробоотбирателя.

Установленная нами ранее возможность применения разряда переменной полярности для электрического отбора пробы позволила применить в описываемой установке дугу переменного тока, что значительно облегчает условия эксплуатации пробоотбирателя. Направленность переноса в этом случае достигается за счет употребления эрозионноустойчивого материала для изготовления подставного электрода (наибольшее распространение получила медь).

Электрическая схема переносного генератора дуги переменного тока представлена на рис. 1. Здесь 1 — повышающий трансформатор, дающий напряжение 3000 в при мощности около 30 вт; 2 — конденсатор емкостью 0,01 мкф; 3 — искровой разрядник с вольфрамовыми электродами; 4 — катушка самоиндукции с индуктивностью 10 мГн; 5 — катушка самоиндукции с индуктивностью 400 мГн; 6 — конденсатор емкостью 0,25 мкф; 7 и 8 — постоянные сопротивления соответственно на 20 и 200 ом*. Отводы а, б и в подключаются к пробоотбирателю.

* Перенос вещества в электрической дуге в существенной степени зависит от силы разрядного тока. Поэтому в сопротивлении 7 следует иметь регулируемый участок. Кроме того для контроля силы тока необходимо располагать амперметром в цепи дуги

¹ К. И. Таганов, Природа, 3, 3 (1948). Н. С. Свентицкий и К. И. Таганов, Известия АН СССР, Серия физическая, 12, 396 (1948).

Генератор рассчитан на питание от сети напряжением 127 в; при других напряжениях необходимо изменить величины постоянных сопротивлений 7 и 8. При отборе пробы от объектов, расположенных на земле или в сыром месте, питание генератора следует осуществлять через промежуточный трансформатор, который может находиться и отдельно от самой установки.

Пробоотбиратель представляет собой устройство, объединяющее в себе систему управления питанием генератора, держатель подставного электрода и механизм, автоматически выдерживающий заданную продолжительность процесса отбора пробы.

Все основные механизмы пробоотбирателя расположены внутри прибора, изготовленного из текстолита и состоящего из двух частей (рис. 2): корпуса 1 и боковой крышки 2. Внутри корпуса расположены: часовой механизм 3 и его пусковой система 4, механизм замыкателя 5, сигнальная неоновая лампочка 6.

В нижней части корпуса укреплено металлическое основание 7, несущее откидной шаблон 8 для фиксации величины межэлектродного промежутка. Держатель подставного электрода 9 крепится также на корпусе прибора.

Пробоотбиратель соединен с генератором дуги посредством трех проводников (отводы а, б и в на рис. 1), два из которых, а и б, идут к распределительной вилке 10, а третий, в, подключается непосредственно к клемме, расположенной на боковой части корпуса. К распределительной вилке подключены также два проводника, связывающие прибор с источником питания.

В верхней части прибора размещены две кнопки (одна из них 11 на рис. 2) для включения и выключения механизма замыкателя, и кнопка пускового устройства часового механизма.

Последовательность операций при работе с прибором такова. Сначала вставляют в гнезда распределительную вилку и присоединяют отвод в к соответствующей клемме. Затем заводят часовой механизм. Полный завод рассчитан на семь срабатываний замыкающего устройства при длительности каждого цикла горения дуги в 5 сек. Затем через распределительную вилку пробоотбиратель подключается к сети, подставной электрод устанавливается в держатель 9 и нажимается кнопка 11. При нажатии опускается шток замыкателя, и происходит подключение к сети коммутирующей системы прибора. Включение напряжения контролируется по сигнальной неоновой лампочке 6, при горении которой не следует дотрагиваться незащищенной рукой до металлических частей прибора.

Далее пробоотбиратель устанавливается на объект, с которого берется проба, и нажатием второй кнопки (на рис. 2 не показана) зажигается дуга между подставными электродами и материалом, подлежащим анализу. По истечении 5 сек. разряд прекращается. Далее вилка штока замыкателя выводится из контактных пазов.

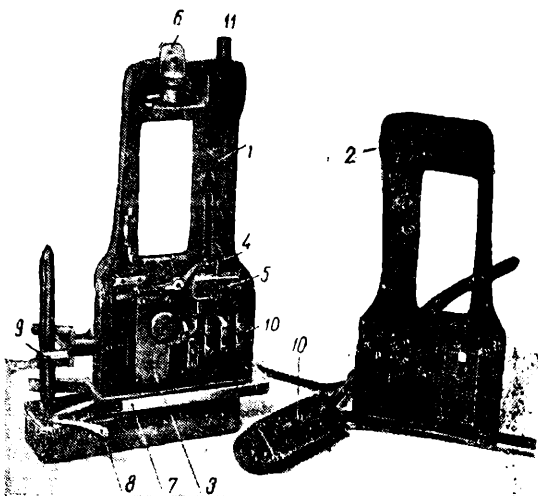


Рис. 2. Вид пробоотбирателя со снятой боковой крышкой

При этом гаснет сигнальная лампочка, после чего можно производить смену подставного электрода.

Для решения некоторых аналитических задач необходимо увеличивать продолжительность отбора пробы с тем, чтобы накопить на подставном электроде требуемое количество вещества. В этом случае повторяют отбор пробы на один и тот же подставной электрод. Такой прием представляет известные преимущества также с точки зрения усреднения состава взятой пробы, если отбор ее производится с различных участков поверхности образца.

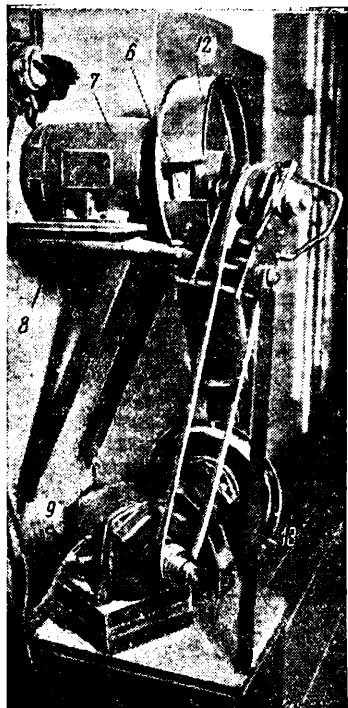
При испытании устройства была установлена надежность сохранения продуктов переноса на рабочей поверхности подставного электрода и возможность проведения отбора пробы на открытой площадке в дождливую погоду. Необходимо все же рекомендовать осторожное обращение с подставными электродами, на которые нанесена проба. Доставку электродов в лабораторию следует производить в специальных закрытых ящиках, защищающих рабочую поверхность электродов от возможных повреждений и загрязнений.

В. В. МАЛИНОВСКИЙ и Ю. Н. ТУЛУЕВСКИЙ

✓ СТАНОК ДЛЯ ЗАТОЧКИ ЭЛЕКТРОДОВ

(Енакиевский металлургический завод)

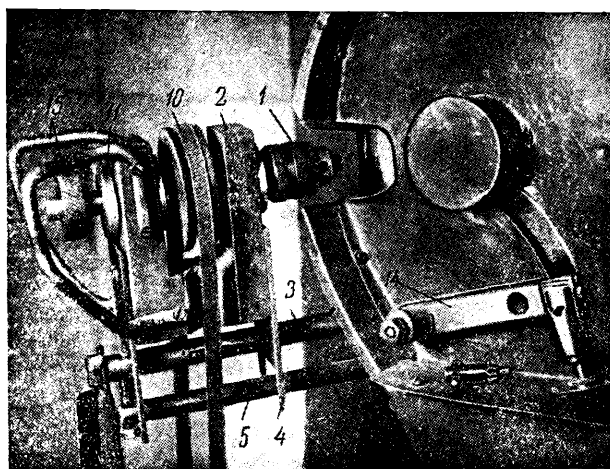
Нами сконструирован и построен специальный станочек, который с успехом может служить для заточки электродов как обычной, так и повышенной твердости.



а

продольные канавки для болтов. Это позволяет использовать круги диаметром от 100 до 300 мм. Вал шпинделя вращается мотором 9 при помощи тексропной передачи. Тексроп 10 натянут очень слабо и не стесняет свободу перемещений шпинделя (ограждение тексропа снято для показа деталей устройства).

Более целесообразной была бы установка малогабаритного мотора непосредственно на валу шпинделя. Шпиндель имеет шариковые подшипники, закреплен-



б

Станок для заточки электродов

Описанный ниже станок может быть легко изготовлен в любой мастерской.

Устройство станка показано на рисунке (а и б). Заточиваемый на конус электрод зажимается в патрон 1 шпинделя 2, который может перемещаться вдоль оси 3 и поворачиваться вокруг нее на угол, ограниченный вилками 4 и упором 5. Так осуществляются продольная и поперечная подачи электрода при его заточке, позволяющие использовать всю боковую поверхность наждачного круга 6, не меняя положения мотора 7 даже при значительном уменьшении диаметра круга. Мотор может перемещаться по плите 8, имеющей

ные в гнездах кольцами 11. Наждачная пыль из кожуха 12, закрепленного на станине, отсасывается вентилятором 13. Справа от шпинделя расположен подручник 14 для заточки электродов на плоскость. Рукоятки 15 служат для управления шпинделем 2.

Описанный станок обеспечивает хорошее качество заточки и успешно применяется в нашей лаборатории в течение длительного времени для подготовки к анализу проб белого чугуна, имеющих диаметр 6,5 мм. Обработка пары электродов (на конус и плоскость) требует менее 1 минуты.

П. Н. ИВАГИН, П. Н. БАЛОБАНОВА,
Г. А. МУХИН и Н. П. БАЛОБАНОВ

ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ЗАТОЧКИ СПЕКТРАЛЬНО-ЧИСТЫХ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

(Чернореченский химический завод им. М. И. Калинина)

Предложенная А. К. Русановым¹ установка для прокаливания электрическим током угольных стержней, используемых при спектральном анализе, имеет ряд недостатков. Установка не обеспечивает надежного контакта в месте касания прокаливаемых углей с предохранительными

большой срок службы, чем железные. Установка и смена прокаливаемых углей осуществляется при помощи системы подвижных блоков 3. Для этой цели верхние графитовые бруски соединяются с железными планками, концы которых выступают за пределы брусков. Во избежание обгорания железных планок, между планками и брусками прокладываются шамотные плитки 4. Концы железных планок, выступающие за пределы брусков, имеют в горизонтальной плоскости отверстия, через которые проходят стержни с осями 5 для подвижных блоков; другие концы планок соединены при помощи тонких стальных тросов 6 с педалью 7. При нажатии ногой на педаль приподнимаются верхние бруски, благодаря чему угольные стержни освобождаются.

Регулировка силы тока осуществляется изменением длины прокаливаемого участка угля при передвижении одного из чугунных электродов 8. Этот электрод устанавливается на салазках, имеющих форму ласточкина хвоста, и перемещается

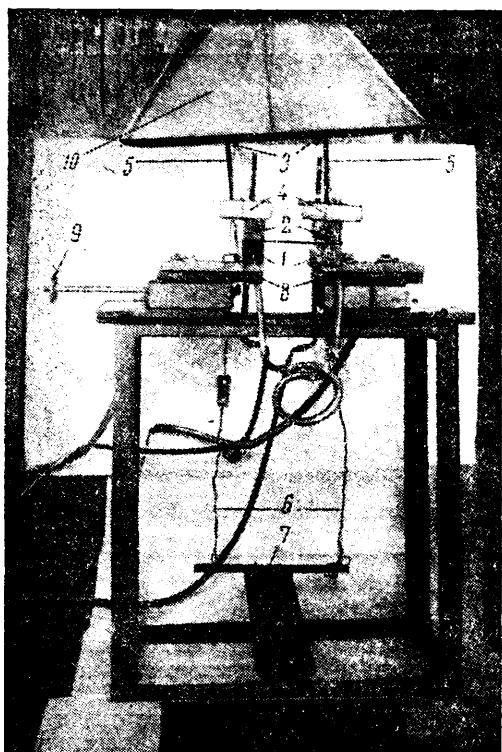


Рис. 1. Общий вид установки для обжига угольных электродов

железными брусками, вследствие чего бруски оплавляются и быстро выходят из строя; кроме того, отсутствует возможность регулирования силы тока.

Чтобы исключить эти недостатки, мы несколько видоизменили установку. Общий вид установки изображен на рис. 1.

Угольные стержни укладываются на графитовый брусок 1 размером $50 \times 50 \times 250$ и зажимаются сверху таким же графитовым бруском 2. Это обеспечивает хороший контакт и не позволяет углям скатываться во время прокалики. Кроме того, графитовые бруски имеют значительно

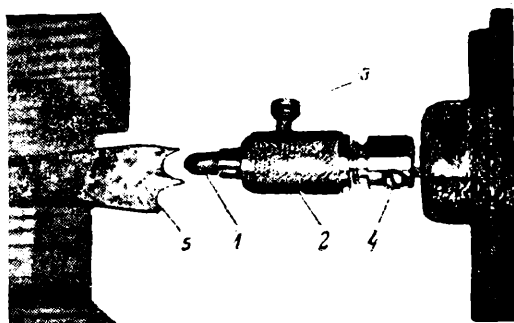


Рис. 2. Приспособление для заточки угольных электродов на полусферу

вдоль них при повороте маховика 9, скрепленного с винтом. Для удаления выделяющихся газов вся установка смонтирована под вытяжным зонтом 10.

Для обработки прокаленных углей и получения воспроизводимой формы спектральных электродов нами применяются приспособления, изображенные на рис. 2 и 3. Угольный электрод 1 (рис. 2) длиной 35—40 мм вставляется во втулку 2 и винтом 3 крепится в ней. Втулка с цилиндрическим отверстием или в виде небольшого патрона с пластинками внутри конусного отверстия вытаскивается из стали и неподвижно крепится на валу мотора винтом 4.

¹ А. К. Русанов, Спектральный анализ руд и минералов, Госгеолиздат (1948).

Резец из стали 5, имеющий выточку, соответствующую форме электрода, неподвижно укрепляется на деревянном бруске, который плавно перемещается рукой в на-

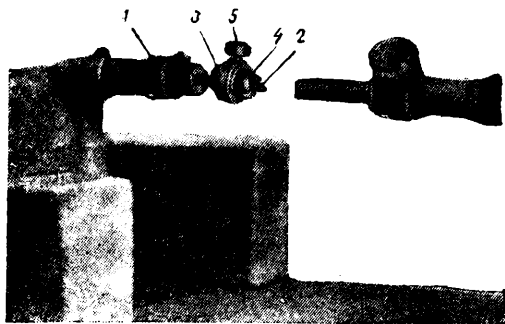


Рис. 3. Приспособление для изготовления электродов с отверстием

правляющем пазу вдоль оси моторов, до соприкосновения резца с быстро вращающимся электродом. Используется однофазный

мотор коллекторного типа МШ-627 с последовательно включенным сопротивлением, смонтированным в ножную педаль. Различной степенью нажатия на педаль производится пуск и остановка, а также регулируется число оборотов мотора.

Приспособление для изготовления электродов с отверстием показано на рис. 3. В специальном держателе 1 устанавливается нужного диаметра сверло 2.

На сверло надевается стальная фреза 3, которая на торце, обращенном к электроду, имеет четыре режущих грани 4. Фреза устанавливается от конца сверла на расстоянии, равном глубине отверстия, и закрепляется винтом 5.

Установка помещается также под вытяжным зонтом, который улавливает угольную пыль, образующуюся при обработке электрода.

Описанные приспособления дают возможность затачивать электроды воспроизводимой формы и позволяют одному человеку за 8-часовой рабочий день приготовить их до 1200 шт.

Б. Н. МИЛЕНТЬЕВ и Н. Н. КОЛЕСНИКОВ

ПРЯМОЕ ОСВЕЩЕНИЕ ЩЕЛИ СПЕКТРОГРАФА КС-55

(Кольский филиал им. С. М. Кирова Академии наук СССР)

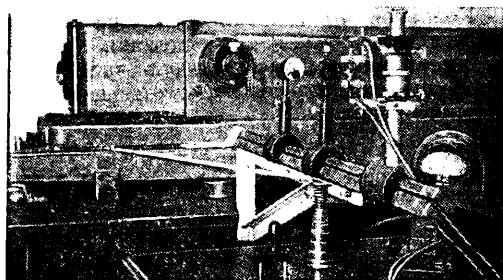
Спектрограф КС-55 имеет значительно меньшее по сравнению со спектрографом ИСП-22 геометрическое относительное отверстие камерного объектива. Это приводит к необходимости принимать специальные меры для сокращения экспозиции при определении малых концентраций примесей в пробе.

Представляется целесообразным в подобных случаях производить установку скамьи с осветителем против щели спектрографа КС-55 без применения зеркала¹.

Дополнительного сокращения экспозиции можно добиться, работая в некоторых случаях без применения промежуточной линзы осветителя и фокусируя резкое увеличенное изображение разряда на щель спектрографа². При этом заметно

возрастает действующее отверстие объектива и призм, а следовательно, и освещенность изображения спектральных линий.

Мы осуществили изложенное выше изменение способа освещения прибора КС-55



(см. рисунок) и получили при этом существенное увеличение светосилы нашей спектральной установки.

¹ На эту возможность обратили наше внимание С. А. Бсдовик и Н. В. Лизунов.

² Предлагаемый авторами прием практически целесообразен только в тех случаях, когда качество зеркального покрытия оказывается по тем или иным причинам неудовлетворительным.

А. А. БАСОВ и Н. Н. МАКЛАКОВ

УПРОЩЕННАЯ КОНСТРУКЦИЯ РЕОМЕТРА

В настоящей статье предлагается упрощенная конструкция реометра, который может быть изготовлен силами лаборатории, не имеющей стеклодувной мастерской¹.

Схема реометра представлена на рисунке. Корпус реометра 1 представляет собой металлическую трубку с наружным диаметром 20—25 мм. К корпусу при помощи резинового кольца 2 крепится стеклянная пробирка 3 (того же диаметра) и припаиваются подводящая и отводящая газ трубки 4 и 5. Если пробирка нужного диаметра отсутствует, то корпус изготовляют ступенчатым; в последнем случае диаметр нижней части корпуса должен быть равен диаметру имеющейся пробирки. Длина пробирки выбирается в зависимости от диапазона измеряемых скоростей проходящего газа: чем больше диапазон скоростей, тем больше должна быть длина пробирки.

В пробирку приблизительно на четверть ее высоты наливают керосин.

Внутри корпуса устанавливается металлическая трубка реометра 6, к которой при помощи резинового кольца 7 присоединяется стеклянная трубка 8 такого же диаметра, как трубка 6. Нижний конец стеклянной трубки не должен касаться дна пробирки. Металлическая трубка 6 припаивается к отводящей трубке 5.

Металлические нипели 9 соединены с вертикальной трубкой 6 при помощи резьбы. Каждый нипель набора имеет калиброванное отверстие определенного диаметра. Смена нипелей позволяет регулировать скорость прохождения газа.

Колпачок 10 головки реометра соединяется с корпусом при помощи резьбы и имеет внутри расширенную часть, где свободно помещается выступающий над корпусом нипель.

Наружные поверхности нипеля и колпачка 10 накатаны

Изготовленный реометр помещают в деревянный корпус, имеющий на своей стенке шкалу с делениями.

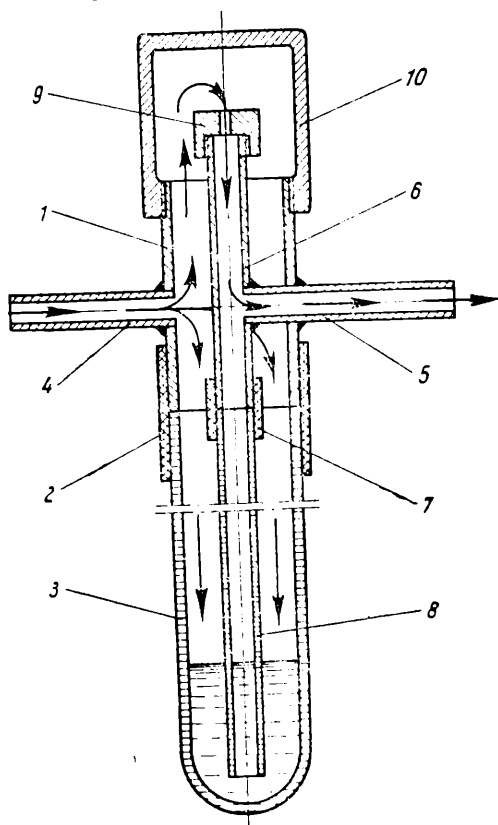


Схема реометра

Описываемый прибор удобен в эксплуатации, дешев и прост в изготовлении. В работе реометр показал хорошие результаты.

¹ Конструкция реометра предложена Н. В. Иорданским.

ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ И ОБМЕН МНЕНИЯМИ

О ПРИМЕНЕНИИ КОРОТКИХ ОБРАЗЦОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ МЕТАЛЛОВ НА РАСТЯЖЕНИЕ¹

ГОСТ 1497—42 установлены для механических испытаний металлов на растяжение образцы двух видов: длинные, расчетная длина которых l_0 определяется из соотношения $l_0 = 11,3 \sqrt{F_0}$ (где F_0 — площадь поперечного сечения образца), и короткие, расчетная длина которых в два раза меньше ($l_0 = 5,65 \sqrt{F_0}$).

Таким образом приемщику металла предоставляется право выбора вида образцов, если в стандарте на проверяемый металл не имеется ограничений по применению образцов того или другого вида. Применение коротких образцов имеет преимущества, так как обуславливает определенный экономический эффект за счет уменьшения времени их изготовления и испытания, освобождения части станков, которые могут быть использованы на других работах и т. д.

Характеристики механических свойств, которые обычно определяются при приемке стали (предел текучести, предел прочности, относительное удлинение и сужение поперечного сечения), могут быть установлены не только на длинных, но и на коротких образцах.

Какие же причины препятствуют широкому применению коротких образцов?

Первой причиной является совершенно непонятное требование некоторых ГОСТ (399—41, 2672—44, 4041—48, 5058—49 и др.) о применении только длинных образцов. По нашему мнению, нет никаких оснований к тому, чтобы не допускать применения коротких образцов при

приемке металла по этим стандартам.

Второй причиной является неудачная, во многих случаях, расчетная длина коротких образцов. В таблице рекомендуемых размеров плоских образцов типа VII или VIII ГОСТ 1497—42, из 22 размеров коротких образцов, значащихся в таблице, 12 имеют расчетные длины, кратные 10 мм, и 10 образцов — длины, кратные 5 мм.

Однако не все лаборатории оборудованы делительными машинами, производящими разметку через 5 и 10 мм, кроме того, не для всех образцов эти машины удобны в работе. Поэтому указанная в ГОСТ неудачная расчетная длина почти половины всех размеров плоских образцов не способствует применению коротких образцов.

Для устранения этого недостатка мы предлагаем ввести в ГОСТ короткие образцы с длиной, кратной только сантиметру. Сделать это можно, округлив расчетную длину до ближайшего целого числа сантиметров в меньшую или в большую сторону. Практическая сторона такого округления настолько важна, что, по нашему мнению, следует идти на отступление от расчетных длин, получаемых по формуле: $l_0 = 5,65 \sqrt{F_0}$. Отметим кстати, что отступлением такого порядка не придавалось значения при составлении ГОСТ 1497—42. Действительно, в таблице размеров плоских образцов для типов VII или VIII некоторые расчетные длины даны с отступлениями. Например, для длинного образца 12×30 мм указана расчетная длина 220 мм, а должно быть 210 мм; для короткого образ-

¹ В порядке обсуждения.

ца 12×30 мм указана расчетная длина 110 мм, а должно быть 105 мм; для длинного образца 19×30 мм указана расчетная длина 280 мм вместо 270 мм и т. д.

Расчетные длины для плоских длинных и коротких образцов

Поперечные размеры образцов, мм		Расчетные длины для длинных образцов, мм		Расчетные длины для коротких образцов, мм	
толщина	ширина	по ГОСТ 1497—42	должно быть	по ГОСТ 1497—42	предлагается
25	30	310	310	155	160
24	30	310	300	155	150
23	30	310	300	150	150
22	20	290	290	145	150
21	30	290	280	145	140
20	30	280	280	140	140
19	30	280	270	140	140
18	30	260	260	130	130
17	30	250	260	125	130
16	30	250	250	125	130
15	30	240	240	120	120
14	30	230	230	115	120
13	30	220	220	110	110
12	30	220	210	110	110
11	30	200	200	100	100
10	30	190	190	95	100
9	30	180	180	90	90
8	30	170	170	85	90
7	30	160	160	80	80
6	30	150	150	75	80
5	30	140	140	70	70
4	30	120	120	60	60

Отступления такого порядка не сказываются заметным образом на величине относительного удлинения.

В таблице приведены предлагаемые нами расчетные длины для ко-

ротких плоских образцов (с округлением в большую сторону) и исправленные расчетные длины для длинных образцов. Для сопоставления даны также расчетные длины по ГОСТ 1497—42.

Целесообразность округления расчетных длин для коротких образцов относится не только к плоским образцам, но и к коротким цилиндрическим образцам, точеным и неточеным, а также к коротким образцам других профилей. Следовательно, соответственные исправления расчетных длин следует сделать и для этих типов образцов.

Таким образом, в соответствующие стандарты следует внести изменения, предусматривающие определение механических свойств металла лишь на коротких образцах. Применение длинных образцов следует ограничить случаями, когда нельзя использовать короткие образцы, например при определении предела пропорциональности зеркальным прибором, если имеются планки к призмам только с большой базой.

Применение только коротких образцов приведет к заметному сокращению парка металлорежущих станков, занятых изготовлением образцов на растяжение, и к увеличению пропускной способности испытательных машин.

Ф. Я. КОВАЛЬ

(Металлургический завод им. К. Е. Ворошилова)

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ТВЕРДОСТЬЮ И ПРЕДЕЛОМ ПРОЧНОСТИ ЛАТУНИ

(О статье М. Е. Шифмана, Заводская лаборатория, XVIII, 1 (1952))

М. Е. Шифман в своей статье «Определение зависимости между пределом прочности и твердостью для некоторых цветных металлов» приводит формулу, выражающую зависимость твердости латуни марки Л62 от предела прочности на разрыв $\sigma_b = 0,294 H_B$.

Там же дана зависимость удлинения от глубины выдавливания по Эриксену для листовой латуни Л62 толщиной от 0,3 до 0,8 мм. Как указывает автор, приведенные зависимости установлены им на основании результатов массовых испытаний.

Однако линейной зависимости

между пределом прочности и твердостью для латуни Л62, как и для большинства цветных металлов, не существует вследствие сильного влияния равномерного сужения образца при растяжении на величину предела прочности. Поэтому Г. П. Зайцев [1] учитывает равномерное удлинение $\delta_{до}$ и предлагает формулу:

$$H_B = 2,94 \sigma_b (1 - \delta_{до}^2).$$

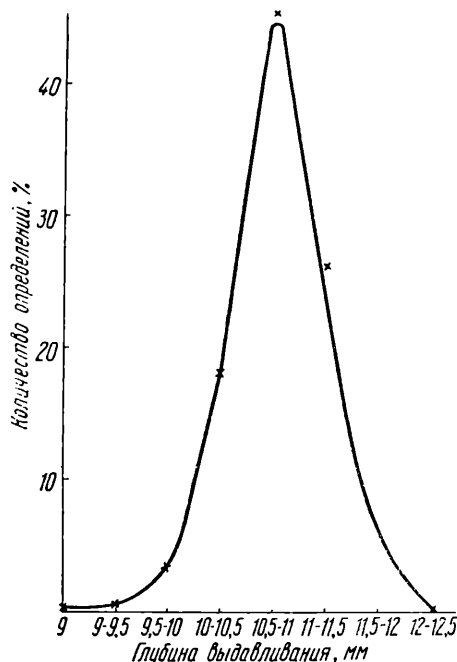
На основании неоднократно проводившихся испытаний латуни Л62 нами установлено, что отожженная латунь, обладающая пределом прочности 30—36 кг/мм², имеет твердость 60—70 кг/мм², и таким образом, непонятно, как для латуни с пределом прочности в 30,5 кг/мм² М. Е. Шифманом было получено значение твердости 104 кг/мм².

Литературный источник	Экспериментальные данные		Результаты расчета по уравнению М. Е. Шифмана	
	σ_b кг/мм ²	H_B кг/мм ²	σ_b кг/мм ²	H_B кг/мм ²
ГОСТ 2208—49	30—38	—	—	103—130
Н. А. Шапошников [2] .	32	60,9	18	109
А. П. Смирягин [3] . .	36	56	16	122
Наши данные	34,3	68,5	20	116

Для сопоставления результатов расчета с экспериментальными данными в таблице приведены значения механических свойств латуни Л62, предусмотренные ГОСТ 2208—49, литературные данные и результаты расчета по рекомендуемой формуле.

Данные таблицы показывают, что для отожженной латуни расчет по предложенному М. Е. Шифманом уравнению дает почти двукратное завышение значений твердости и занижение предела прочности.

При правильном определении твердости и проведении расчета по предложенному уравнению легко отнести к группе «мягкой» полутвердую латунь, обладающую пониженной пластичностью.



Кривая частот глубины вдавливания для мягких латунных лент Л68 толщиной 0,3 мм

Приведенные М. Е. Шифманом значения глубины выдавливания также сомнительны, так как показатель Эриксона сильно зависит от толщины ленты, и получить его равным 13,5 мм для ленты толщиной 0,3 мм практически не удастся.

Даже латунь Л68, обладающая большей пластичностью, чем латунь Л62, при толщине 0,3 мм не обнаруживает такой глубины выдавливания. Приведенная диаграмма частот (см. рисунок), построенная нами по результатам 1646 заводских испытаний, является убедительным доказательством сказанного.

Повидимому, приведенные в статье М. Е. Шифмана значения глубины выдавливания получены на ленте толщиной 0,8 мм и без экспериментальной проверки распространены автором и для случая толщины 0,3 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Зайцев, Заводская лаборатория. XV, 6 (1949).
2. Н. А. Шапошников, Основы механических испытаний металлов (1936).
3. А. П. Смирягин, Промышленные цветные металлы и сплавы (1949).

А. И. ЧИПИЖЕНКО
(Гипроцветметобработка)

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ РАЗБРОСА ДАТЧИКОВ ПО СОПРОТИВЛЕНИЮ НА ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ ПРОВОЛОЧНЫМИ ТЕНЗОМЕТРАМИ

(Ответ на замечания М. А. Липсона, Заводская лаборатория № 5, 1952 г.)

В № 5 журнала «Заводская лаборатория» за 1952 г. помещена заметка т. Липсона, подвергающая критике мою статью «Электрические схемы измерения напряжения проволочными датчиками»¹.

М. А. Липсон утверждает, что мои выводы о несущественности влияния разброса датчиков по сопротивлению на точность измерения неправильны, так как основаны на формуле, полученной в результате ошибочно произведенных выкладок, и, следовательно, не связанной с действительной оценкой погрешностей измерения деформаций. В свою очередь, М. А. Липсон приводит формулу, на основании которой, действительно, получает увеличенную зависимость точности измерения от разброса сопротивления датчиков.

Ввиду того, что заключения М. А. Липсона, касающиеся погрешностей измерения деформаций, ошибочны, считаю необходимым привести полный вывод формулы (8), несмотря на всю его элементарность.

Исходной является формула (3), правильность которой признает и М. А. Липсон. Согласно этой формуле ток в диагонали, вызванный разбалансом моста вследствие деформации базы датчика, равен:

$$I_g = \frac{U}{R_1} \cdot \frac{\Delta R_1}{R_1} \cdot \frac{1}{2 \left(2 \cdot \frac{R_g}{R_1} + \frac{R_3}{R_1} + 1 \right)},$$

где U — напряжение источника питания моста, R_1 — сопротивление датчика до деформации его базы, ΔR_1 — приращение сопротивления датчика вследствие деформации, R_g — сопротивление гальванометра, R_3 — сопротивление противолежащего плеча моста.

Эту формулу можно несколько преобразовать, внося R_1 в знаменатель в многочлен, находящийся в

скобках. После этого получим выражение

$$I_g = \frac{\Delta R_1}{R_1} \cdot \frac{U}{2 (2R_g + R_3 + R_1)}.$$

Допустим, что имеются два датчика из одной партии с начальными сопротивлениями R_1' и R_1'' . Если каждый из них будет поочередно включен в схему одного и того же моста, уравновешен, а затем подвергнут одинаковой деформации, то в диагонали моста возникнет ток, причем в каждом случае величина этого тока будет разной.

Выражения для этих токов, согласно исходной формуле, таковы:

$$I_g' = \frac{\Delta R_1'}{R_1'} \cdot \frac{U}{2 (2R_g + R_3 + R_1')},$$

$$I_g'' = \frac{\Delta R_1''}{R_1''} \cdot \frac{U}{2 (2R_g + R_3 + R_1'')}.$$

Деля первое уравнение на второе, получим формулу:

$$\frac{I_g'}{I_g''} = \frac{\Delta R_1'/R_1'}{\Delta R_1''/R_1''} \cdot \frac{2R_g + R_3 + R_1''}{2R_g + R_3 + R_1'}.$$

Первый член правой части этой формулы равен единице, так как оба датчика изготовлены из одинакового материала, имеют одинаковую базу и подвергаются одинаковой деформации. Следовательно, исходя из определения чувствительности датчика $S = \frac{\Delta R_1 R}{\Delta l/l}$, имеем равенство:

$$\frac{\Delta R_1'}{R_1'} = \frac{\Delta R_1''}{R_1''}.$$

Поэтому предыдущая формула соответственно упростится

$$\frac{I_g'}{I_g''} = \frac{2R_g + R_3 + R_1''}{2R_g + R_3 + R_1'}.$$

Если обозначить через $\pm n$ максимально допустимые отклонения сопротивления датчиков от номинального значения сопротивления дан-

¹ Заводская лаборатория, XVI, 7 (1950).

ной партии датчиков, то можно предельные значения сопротивления датчиков выразить через номинальное значение, т. е.

$$R_1' = (1 - n) R_1, R_1'' = (1 + n) R_1.$$

Введя эти обозначения в предыдущее выражение, получим формулу (8):

$$\frac{I_g'}{I_g''} = \frac{2R_g + R_3 + (1 + n) R_1}{2R_g + R_3 + (1 - n) R_1},$$

из которой и следует вывод, что при $2R_g + R_3 > R_1$ небольшие вариации сопротивления датчиков около номинального значения не могут существенно сказаться на результате измерений. Следовательно, не имеет смысла, подготавливая партию датчиков к измерениям, особо точно подбирать их по сопротивлению.

В свою очередь, М. А. Липсон приводит формулу, имеющую вид:

$$\frac{I_g'}{I_g''} = \frac{n + 1}{n - 1} \cdot \frac{2R_g + R_3 + (1 + n) R_1}{2R_g + R_3 + (1 - n) R_1},$$

которая отличается от формулы (8) множителем $\frac{n+1}{n-1}$.

Этот множитель можно получить, исходя из основной формулы (3), только путем сокращения в выраже-

нии $\frac{\Delta R_1'}{R_1'} : \frac{\Delta R_1''}{R_1''}$ абсолютных прира-

щений сопротивления датчиков, т. е. приравнять их, что не соответствует условию равенства исходных измеряемых деформаций.

К сожалению, в приведенных в моей статье примерах имеются две досадные описки: во-первых, описка в знаке при подсчете погрешности в отклонении гальванометра, которая в действительности составляет $\pm 0,16\%$ вместо $\pm 0,016\%$, указанных в статье, и, во-вторых, указание на пару медь-константап, как пару, обладающую малой т. э. д. с., взамен очевидного медь-манганин.

Однако наличие этих описок не нарушает смысла сделанных в статье выводов.

Н. И. КОРСАКЕВИЧ

С. И. ЯЦКЕВИЧ и Г. З. ЗАЙЦЕВ

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИЯХ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

(Центральный научно-исследовательский институт технологии
и машиностроения)

В настоящей статье освещается опыт лаборатории механических испытаний отдела прочности ЦНИИТ-МАШ по технике безопасности.

Первые мероприятия по технике безопасности должны продумываться при проектировании лабораторий. При расстановке оборудования должны обеспечиваться условия безопасного обслуживания. Для большинства испытательных машин рекомендуется оставлять свободным проход вокруг машины шириной не менее 0,5 м, считая от выступающих или выдвигающихся частей, т. е. между машинами не менее 1,0 м.

Для меньшей утомляемости лаборантов важное значение имеет правильная освещенность рабочих мест. Выбор освещенности должен производиться по нормативным данным (ГОСТ № 3825--47).

При пользовании электроприводами, электропечами для высокотемпературных испытаний и т. п. необходимо, чтобы все установки, связанные с подключением напряжения 120 в и выше были обязательно заземлены. Во всякого рода электрорегулирующих устройствах, переносных лампах и т. д. напряжение не должно превышать 12 в.

Для пуска и остановки испытательных машин с электроприводом

нередко пользуются рубильниками, что не исключает возможности случайного включения. Включение электродвигателя и т. п. должно осуществляться только с помощью закрытых выключателей, например магнитных пускателей с кнопочным управлением. Установку образцов на испытательных машинах обязательно производить только при выключенном пусковом механизме

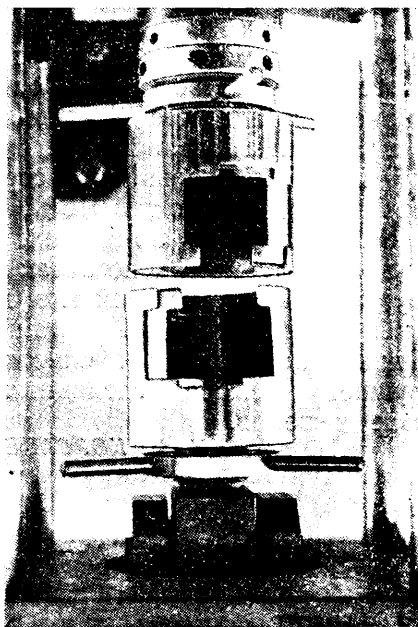


Рис. 1. Защитные кожухи на захватах разрывной машины

Группы оборудования должны иметь секционные рубильники для отключения участка при ремонте и по окончании работы. При наличии ременных передач строго обязательны защитные приспособления.

Испытательные машины ИМ-4Р, ИМ-12А, ИМЧ-30 и другие подобного типа снабжены сменными комплектами вкладышей, захватов и других приспособлений. Для их хранения должны быть предусмотрены шкафчики у каждой машины. Это способствует обеспечению правильного, по назначению, применения указанных приспособлений, что исключает возможность травмирования обслуживающего персонала.

Для транспортировки объектов испытаний следует применять устойчивые подвижные столики — стел-

лажи. Необходимо следить за своевременной уборкой отработанных образцов из предназначенных для них специальных ящиков. Для хранения горючих веществ должны быть отведены специальные места, где устанавливаются металлические шкафы или ящики.

Работа на испытательных машинах в каждом отдельном случае требует различных мер предосторожности, обеспечивающих безопасность испытаний. Ниже приводятся некоторые типичные виды механических испытаний и описываются способы обеспечения безопасности при их проведении.

Захваты испытательных машин ИМ-4Р, ИМ-12А, ИМЧ-30 и других рычажных и гидравлических машин должны иметь поворотные защитные кожухи (рис. 1), предотвращающие выпадение вкладышей и обломков в момент разрушения образцов.

Испытание на изгиб чугунных образцов требует применения кожухов (рис. 2), которые предохраня-

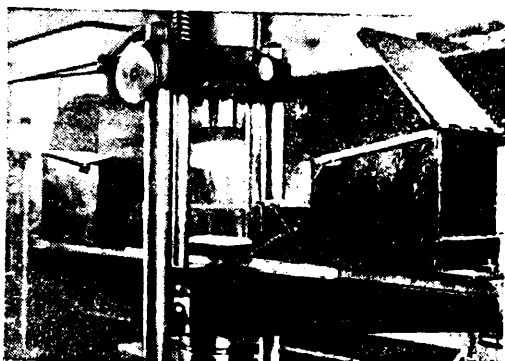


Рис. 2. Защитные коробки, применяющиеся при проведении испытаний на изгиб хрупких материалов (чугун)

ют окружающих в случае разброса обломков.

При испытании пружин на сжатие (при $1 > 3 d$) во избежание выброса пружин, что может привести к несчастным случаям, обязательно применение направляющих вставок (рис. 3).

Испытания закаленных пружин на сжатие или на растяжение могут закончиться иногда их разрушением с образованием разлетающихся осколков. В лабораториях, где

этот вид испытаний практикуется лишь в редких случаях, можно рекомендовать укрывать объект испытаний мешковиной или резиновыми листами. Если подобные испытания

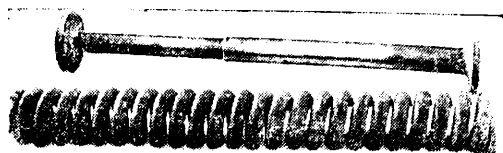


Рис. 3. Направляющие вставки для испытания пружин на сжатие

проводятся систематически, необходимы соответствующие постоянные кожухи, исключающие возможность разброса осколков.

При проведении испытаний сосудов на внутреннее гидростатическое давление, а также при испытаниях цепей, тросов и хрупко разрушающихся образцов, особенно на крупных испытательных машинах, развивающих большие усилия, для обеспечения полной безопасности работы необходимо применять поворотные и навесные предохранительные щитки (рис. 4).

При испытании кольцевых месдоз и других подобных объектов, когда приложение нагрузки осуществляется в точке с помощью шарика, необходимо исключить возможность выбрасывания под действием упругих сил как объекта испытаний, так и шарика. Для этой цели достаточны опоры, увеличивающие устойчивость объекта, закрепление шарика в пуансоне и наличие указанных выше предохранительных щитков. Такие же предосторожности необходимы при проведении различных других испытаний на сжатие. Кроме того, должна соблюдаться параллельность сжимающих плоскостей. На гидравлических машинах нагруженные следует проводить плавно, без рывков.

Технологические пробы также требуют защитных устройств. Так, например, при испытании проволоки на скручивание возможно одновременное разрушение ее в двух местах, в результате чего освободившийся кусок проволоки отлетает в сторону с большой скоростью и

может ранить окружающих. Чтобы этого не случилось, достаточно повесить на испытуемый образец проволоки согнутый листок плотной бумаги (для тонких образцов) или жести (для образцов большего сечения).

В лаборатории должно строго соблюдаться правило, по которому при работе на машине возле нее должны находиться только лица, проводящие испытание. Благодаря этому не отвлекается внимание работающих и уменьшается возможность различных случайностей. Копры же должны иметь ограждения, причем за этими ограждениями должны находиться только работающие на копры.

При работе на машинах для испытаний на кручение с маятниковыми силоизмерительными устройства-

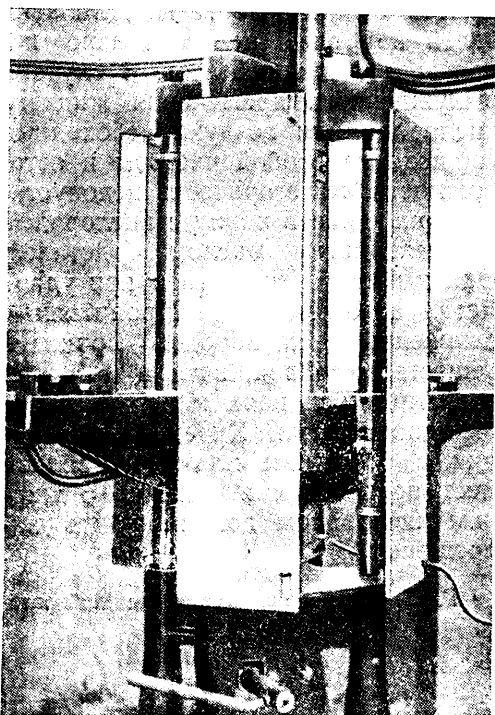


Рис. 4. Поворотные предохранительные щитки на универсальной испытательной машине

ми следует принять меры для надежного действия тормозных приспособлений.

Нельзя стоять в плоскости отклонения маятника, так как в момент разрушения образца в случае неисправности тормоза это может при-

вести к тяжелому несчастному случаю.

То же относится к разрывным и универсальным машинам, а также к прессам с маятниковыми силовыми измерителями. Торможение маятника вручную, за поводок диаграммного аппарата, опасно и должно быть запрещено.

Испытания на ударную вязкость производятся обычно на маятниковых копрах. Обеспечение безопасности работы при этих испытаниях осуществляется путем установки деревянных щитов за копром, в направлении удара маятника. При испытании закаленных образцов, когда вылет осколков возможен во все стороны, рекомендуется применение специального кожуха¹.

При проведении испытаний в области температур ниже нуля в качестве холодильного агента применяются сжиженные газы. Для этих целей наиболее целесообразно использовать жидкий азот. В случаях вынужденного применения жидкого кислорода или воздуха необходимо соблюдение особой чистоты и осторожности. Категорически недопустимо попадание в ванну с кислородом загрязненных маслом деталей. Опасны искры, например при ударе металла о металл. Пропитанные сжиженным кислородом пористые вещества (войлок, вата и пр.) при известных условиях могут являться взрывоопасными. Курение и операции с открытым пламенем вблизи мест проведения испытаний с жидким кислородом должны быть запрещены.

¹ Г. З. Зайцев, Заводская лаборатория, XVIII, 9 (1952).

При пользовании сжиженными газами необходима аккуратность, так как попадание на кожу большого количества холодильного агента может привести к своеобразным ожогам.

Особые меры предосторожности должны приниматься при проведении испытаний на усталость.

При работе на машинах для испытания материалов на усталость от изгиба при вращении персонал имеет дело с быстровращающимися частями (3000 об/мин и более). Для предотвращения несчастных случаев работающий должен носить халат с подвернутыми рукавами, косынку и т. д. Вращающиеся части машины следует закрывать легкими поворотными кожухами. При установке образца на многошпиндельных машинах, подобных машине УИПМ-20, надо обязательно останавливать соседний шпиндель.

Все усталостные машины должны иметь автоматические стоп-кнопки, останавливающие машину при разрушении образца.

Остается добавить некоторые замечания относительно инструкций по технике безопасности и инструктаж работников. Администрацией лаборатории должна быть составлена подробная инструкция по технике безопасности для работы на машинах каждого типа. Должно строго соблюдаться правило, по которому новый работник допускается к работе на машинах только после проведения специального инструктажа по технике безопасности. Практика показывает, что инструктаж по технике безопасности следует периодически повторять.

Технический редактор Е. Б. Вайнштейн

Адрес редакции — Москва 34, 2-й Обыденский пер. д. 14. Тел. Г6-39-00

Слано в производство 1/IX 1952 г.

Подписано к печати 22/X 1952 г.

Формат бумаги $70 \times 108^{1/16} = 4$ бум. л. — 10,96 п. л. — 1 вкладка

Уч.-изд. л. 12

Зн. в 1 п. л. 43 799

T-07889

Тираж 5120

Заказ 2128

Цена 10 руб.

Типография Металлургиздата, Москва, Цветной бульвар, д. 30