

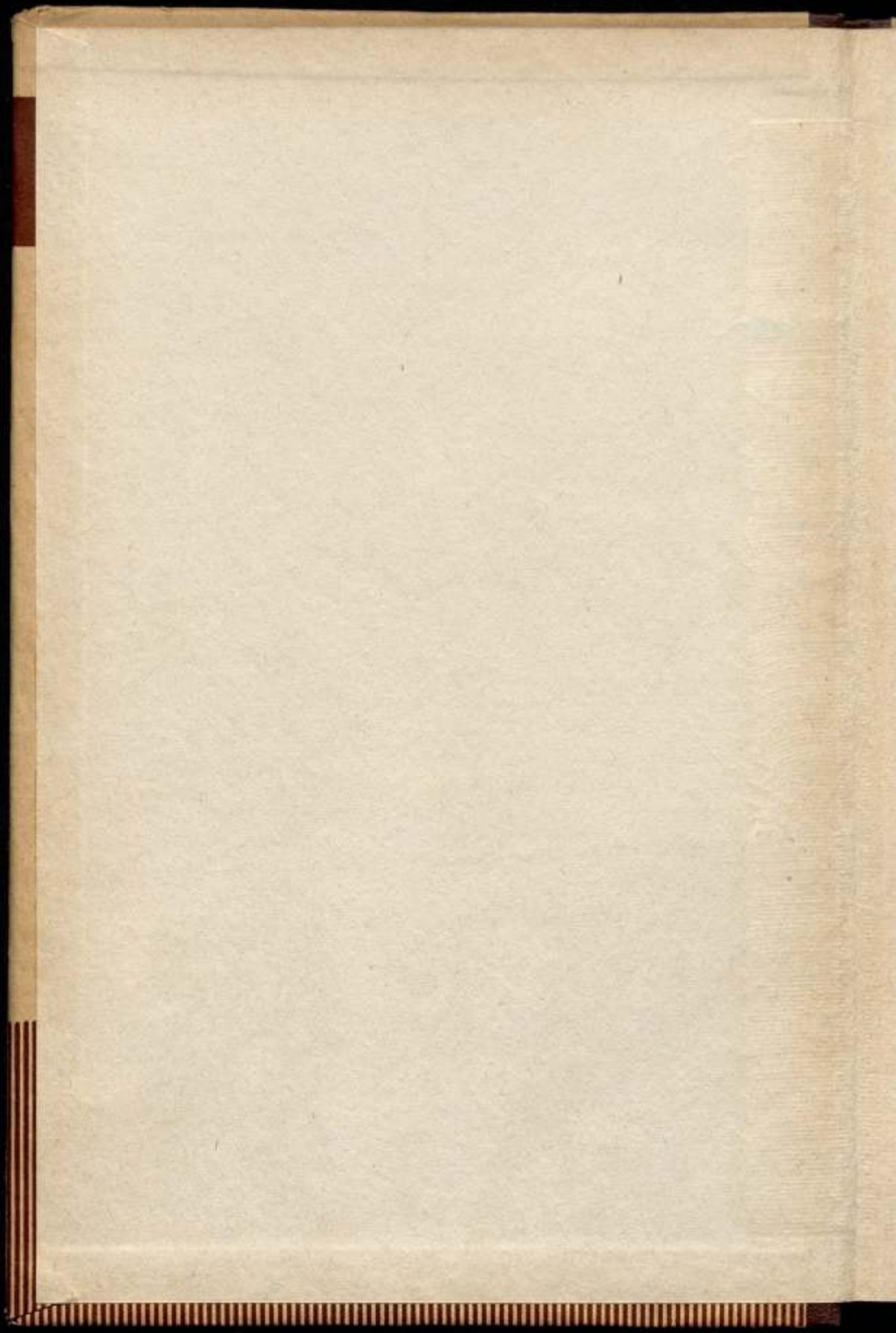
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

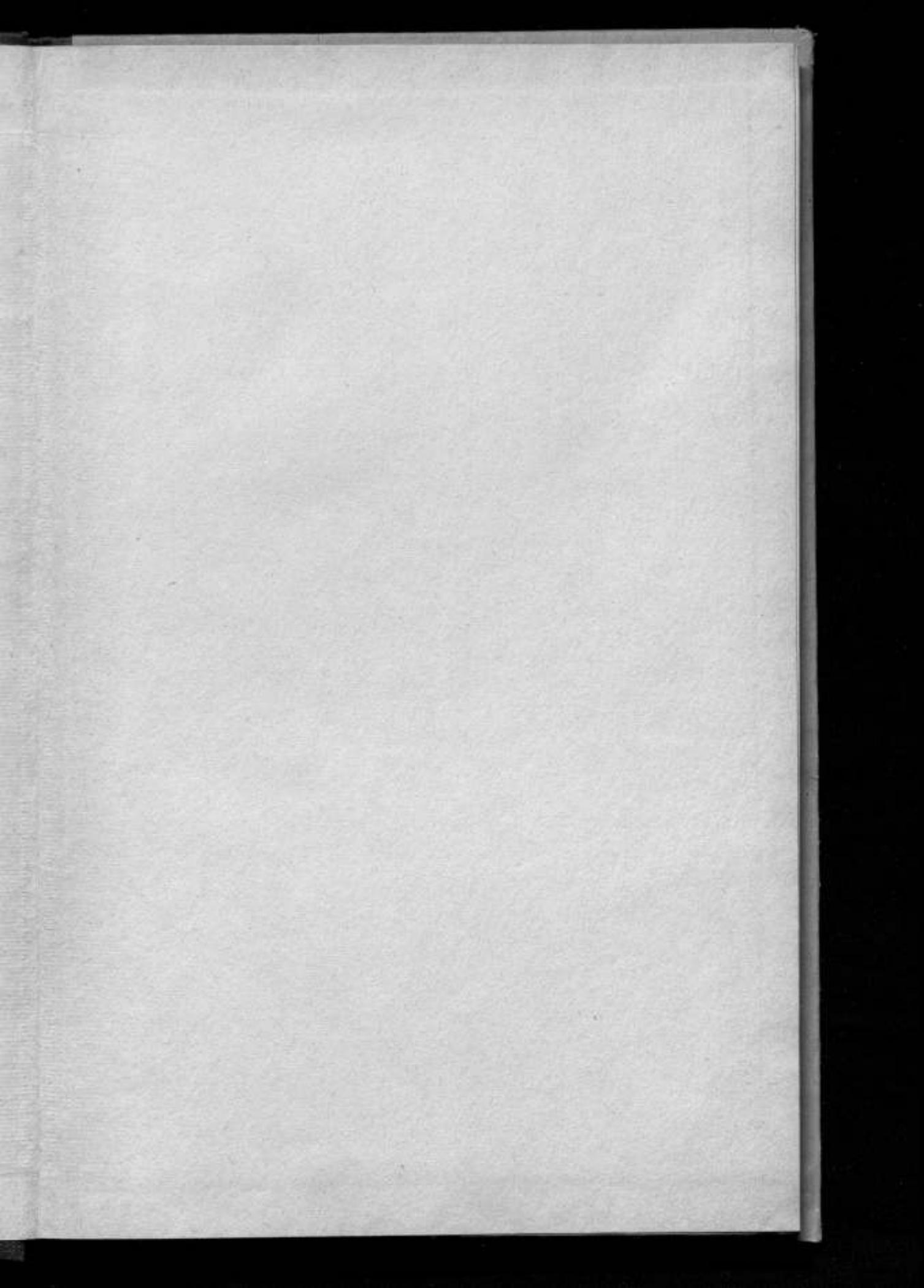
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ИЗМЕРЕНИЙ

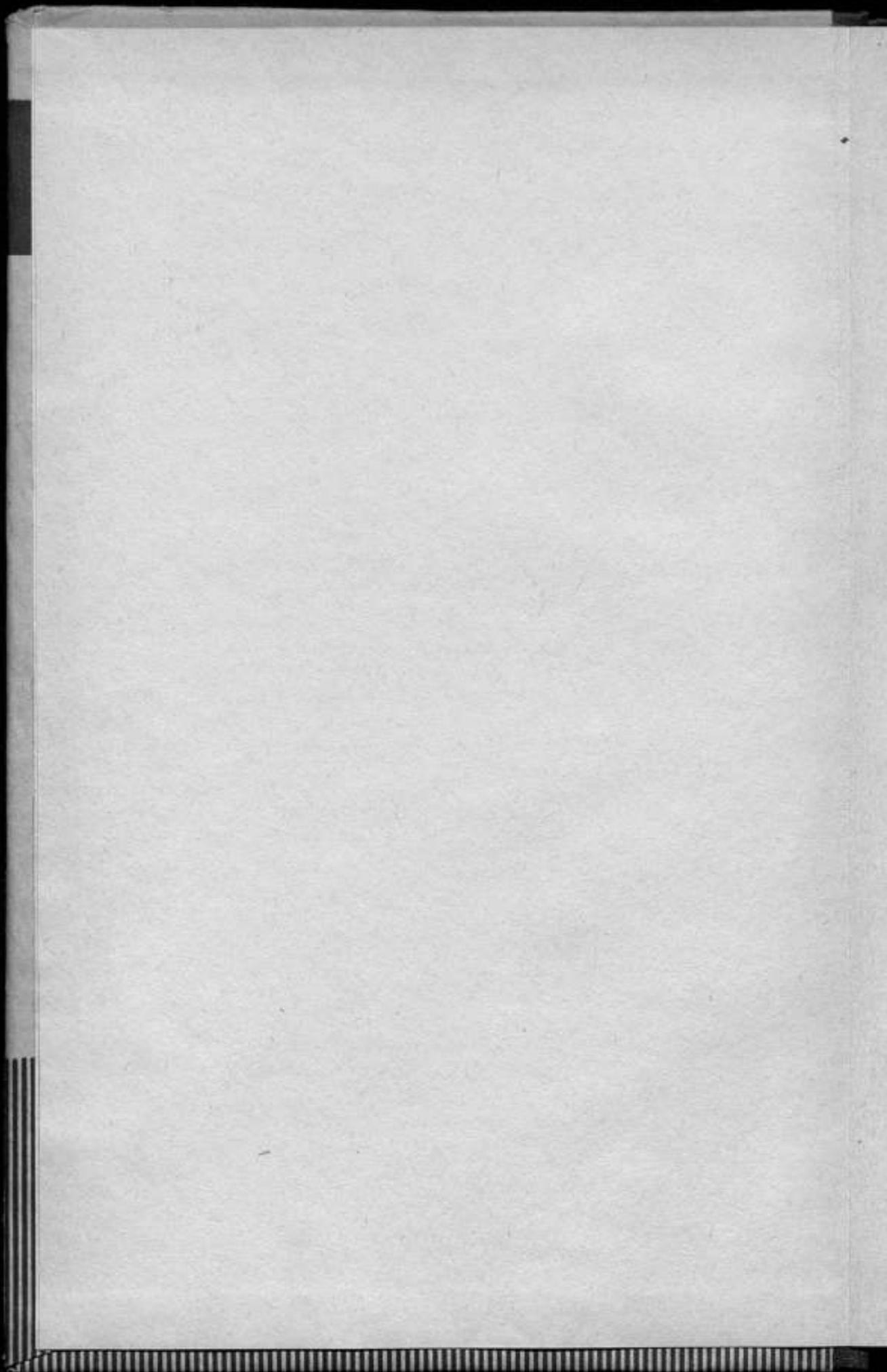
ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

ВЫПУСК 96 (156)









ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ИЗМЕРЕНИЙ

№ 14002 $\frac{2}{1}$

ТРУДЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ СССР

ВЫПУСК 96 (156)

Под редакцией
д. т. н. проф. Д. К. КОЛЛЕРОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
МОСКВА — ЛЕНИНГРАД
1968

Редакционный совет

В. О. Арутюнов (председатель), Н. Н. Александрова (секретарь), А. Н. Гордов, А. В. Горюнов, Е. Ф. Долгинский, А. И. Карташев, Л. К. Каяк, И. И. Киренков, Д. К. Коллеров, Б. Н. Олейник (зам. председателя), Б. Е. Рабинович, Е. Т. Чернышев, К. П. Широков, Е. Т. Шрамков, М. Ф. Юдин, Б. М. Яновский

Ответственный редактор

д-р техн. наук проф. В. О. АРУТЮНОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящем сборнике собраны материалы исследований в области физико-химических измерений, проведенных во ВНИИМ и его Свердловском филиале за период с 1963 г.

Первые четыре работы относятся к вопросам рН-метрии. После подготовительных исследований и утверждения в 1962 г. государственных стандартов на шкалу рН и на образцовые буферные растворы были проведены работы по установлению стандартных э. д. с. водороднохлорсеребряного (статья Д. К. Коллерова, Н. П. Барабановой) и водороднокalomельного элементов (статья Л. К. Халтуринной, Э. М. Малкиной и Е. В. Шестопаловой). Полученные значения э. д. с. в цепях с переносом со стандартизованным жидкостным контактом в дальнейшем могут быть положены в основу стандартизации потенциалов рабочих электродов рН-метров, что имеет существенное значение для непрерывно действующих автоматических рН-метров и точных измерений рН в практической рН-метрии.

В статье Л. В. Врублевской и Д. К. Коллерова приведены результаты подбора и проверки рецептуры таблеток, воспроизводящих нормальный ряд рН от 2 до 10. Эти данные могут быть использованы для отработки технологии приготовления поверочных таблеток, выпуск которых на предприятиях химической промышленности существенно упростит задачу практических измерений рН.

В работе Е. П. Глаголевой изложены результаты исследования влияния гидролиза серной кислоты на э. д. с. нормального элемента Вестона. В частности, изучен вопрос о целесообразности изготовления эталонных и образцовых нормальных элементов с 0,1 н. серной кислотой.

Большое значение для обеспечения правильности автоматического аналитического контроля имеет проблема создания образцовых (поверочных) приборов. Следующие три работы (Д. О. Горелика, Н. Д. Калининской и Д. О. Горелика) освещают отдельные, представляющие общий интерес вопросы конструирования анализаторов состава, выполненные в порядке проработки поставленной проблемы.

В сборнике приведен ряд работ по исследованию плотности веществ. Эти работы имеют значение для метрологических и физических исследований и интересны потому, что плотности были определены абсолютным методом — измерением объема кварцевых кубов и взвешиванием. Результаты определения плотности ртути и полиметилсилоксановых жидкостей, а также плотности воды приведены в статье Л. Н. Кузьменкова и М. И. Кондратенко.

К этой же области исследований относится статья Д. К. Коллерова и Е. С. Пановой о температурных поправках плотности нефтепродуктов.

Последние исследования были проведены в связи с возникшими в промышленности тенденциями уточнить учет нефтепродуктов при ведении складского хозяйства. В статье исследована возможность уточнения температурных поправок плотности нефтепродуктов и даны некоторые практические рекомендации, которые можно было сделать при использовании для определений температурных поправок стандартных характеристик нефтепродуктов.

Некоторые новые материалы, относящиеся к проблеме определения степени чистоты газов, приведены в статье Д. К. Коллерова и Л. И. Грязиной. Вопрос об определении степени чистоты газов имеет большое значение для решения проблемы получения эталонов состава газов как высшего метрологического звена газоаналитических измерений.

К числу работ, освещающих отдельные метрологические вопросы, относятся также статьи М. Р. Буракова и Э. М. Малковой о применении метода низкочастотного титрования для градуировки и поверки промышленных газоанализаторов на малые концентрации сернистого ангидрида и Г. В. Пархоменко и Г. А. Теплоуховой о фотоколориметрическом методе определения малых концентраций хлора. Последние две статьи не отражают общих тенденций в постановке проверок аналитических измерительных приборов в нашей стране. Их следует рассматривать как отдельные этапы этой большой работы, представляющие самостоятельный интерес. К упомянутой категории относятся также работы Л. П. Степанова и И. А. Студьгинской о влиянии поверхностного натяжения на показания вискозиметра ВПЖ-2 и Н. Ф. Абашидзе о влиянии химического состава проб на интенсивность спектральных линий некоторых элементов при эмиссионном спектральном анализе.

В последнем разделе сборника изложены результаты определений изотопного состава веществ, применяемых для метрологических работ. Эти определения были выполнены Ю. М. Бурековым, Н. П. Грудинкиной, М. Г. Певзнером и Е. М. Левиным и интересны как справка о качестве материалов, использованных для метрологических работ.

Редактор

БУФЕРНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ ТАБЛЕТОК НОРМАЛЬНОГО РЯДА рН от 2 до 10 при 25° С

В настоящее время в СССР промышленность выпускает образцовые буферные вещества, которые воспроизводят шкалу рН в соответствии с ГОСТ 10170—62 и являются основными поверочными средствами для точных измерений активности водородных ионов в водных растворах.

Для создания удобных средств поверки и настройки рН-метров был определен состав буферных смесей для приготовления таблеток.

Одним из требований поверки и настройки измерительных приборов является выполнение операций по отметкам шкал, поэтому при разработке состава таблеток предусмотрена возможность воспроизведения при температуре 25° С нормального ряда значений рН от 2 до 10.

В работе [1] разработана методика получения шести буферных смесей в виде таблеток, которые в растворах воспроизводили рН в диапазоне 1,43÷11,17. Случайные дробные значения рН этих растворов не отвечали поставленным требованиям и не могли быть основой для создания универсального набора таблеток, воспроизводящих значения через малые промежутки, соответствующие кратным величинам.

В настоящее время буферные смеси в виде таблеток выпускают многие зарубежные фирмы. Например, США [2] производит таблетки буферных веществ, которые воспроизводят нормальный ряд рН от 2 до 11,8 через 0,2 рН. В литературе, однако, отсутствуют сведения о составе и методах приготовления таблеток. Целью настоящих исследований было определение состава буферных смесей для таблеток, значения рН которых при приготовлении водных растворов выражались бы целыми числами, а также выяснение влияния отклонения в составе и весе смеси на рН растворов. Эти вопросы являются главными для разработки технологии производства таблеток.

Определение состава буферных смесей, отвечающего нормальному ряду рН

Предварительно оценить ожидаемое значение рН буферных смесей можно приближенным расчетом, без учета ионной силы раствора, по формуле

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_c}{C_k}, \quad (1)$$

где pK — константа диссоциации кислоты;
 C_c и C_k — концентрации соли и кислоты, *моль/л.*

Как следует из формулы (1), рН буферных растворов зависит от соотношения концентраций соли и кислоты. Изменяя это соотношение и измеряя значения рН растворов, можно установить зависимость рН от состава смеси, затем, зная эту зависимость, найти соотношение кислоты и соли для рН, выраженного целым числом с определенной погрешностью, а также оценить возможные отклонения в весе компонентов для заданной воспроизводимости значений рН.

При выборе составов буферных смесей для таблеток использовали данные работ [1, 3, 4] по приготовлению буферных систем и учитывали возможные пределы изменения рН, зависящие от константы диссоциации кислоты и от свойств растворов.

В качестве основы для разработки рецептуры буферных смесей были использованы следующие реактивы квалификации х. ч.: оксалат калия (ГОСТ 5868—51), щавелевая кислота (ГОСТ 5873—51), лимонная кислота (ГОСТ 3652—51), двузамещенный фосфат натрия (ГОСТ 4172—48), бура (ГОСТ 4199—48), однозамещенный фосфат калия (ГОСТ 4198—65), борная кислота (ст. ГОХП 27/1830), а также янтарная кислота — ч. д. а. (ГОСТ 6341—52) и трехзамещенный фосфат натрия (ТУ МХП 1963—49).

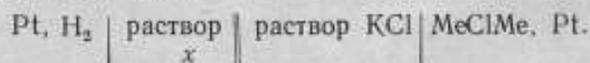
При исследованиях все вещества очищали однократной перекристаллизацией из воды, учитывая при этом опыт работ [4—6].

Особое внимание было обращено на условия сушки веществ, так как большинство из них либо содержит кристаллизационную воду, либо разлагается при повышенной температуре. Борную кислоту, оксалат калия и янтарную кислоту выдерживали в сушильном шкафу при температуре не выше 70° С; щавелевую кислоту доводили до постоянного веса сначала в сушильном шкафу при 60° С, а затем, так же, как и лимонную кислоту, в эксикаторе над расплывающимся бромистым натрием. Трехзамещенный фосфат высушивали сначала при 70°, а затем при 200° С.

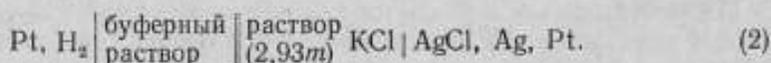
При выборе метода аттестации буферных смесей исходили из следующих соображений:

1. При организации промышленного производства буферных смесей в виде таблеток потребуются заводской контроль. Измерение в цепях без переноса не может быть таким контролем из-за его сложности и трудоемкости.

2. Поверочной схемой для рН-метров предусмотрена стандартизация не только буферных растворов, воспроизводящих шкалу рН, но и потенциалов электродов. Поэтому в основу перехода от цепей без переноса к цепям с переносом, используемым в практической рН-метрии, был положен гальванический элемент



Практически этим переходным звеном является образцовый рН-метр*, уже применяемый для аттестации образцовых буферных растворов по ГОСТ 10171—62 при промышленном производстве. По этим соображениям активность водородных ионов определяли дважды, измеряя на образцовом рН-метре э. д. с. гальванического элемента



Э. д. с. измеряли сначала с образцовым буферным раствором, значение рН которого установлено в цепях без переноса, а затем с анализируе-

* См. стр. 25

Таблица 1

Измеренные значения э. д. с. и pH для гальванического элемента (2) с буферными растворами

Смесь			$\frac{C_K}{C_C}$	pH	Среднее значение э. д. с., $E_{ср}$, мВ	Стандартное отклонение измерения э. д. с. S_e , мВ	
состав	соль, г	кислота, г					
1	2	3	4	5	6	7	
Оксалат калия и щавелевая кислота	4,60	4,65	1,476	2,06	325,30	0,07	
	4,60	4,80	1,524	2,03	323,22	0,11	
	4,60	4,85	1,540	2,01	322,40	0,08	
	4,60	4,90	1,556	2,00	321,20	0,09	
	4,60	5,05	1,604	1,97	320,02	0,19	
Двузамещенный фосфат натрия и лимонная кислота	1,46	4,30	2,05	3,08	385,32	0,20	
	1,46	4,52	2,15	3,04	382,78	0,33	
	1,46	4,58	2,18	3,03	382,66	0,15	
	1,46	4,87	2,32	3,00	380,60	0,23	
Бура и янтарная кислота	1,78	2,43	4,41	4,04	442,93	0,07	
	1,74	2,43	4,51	4,02	442,10	0,08	
	1,70	2,43	4,62	4,01	441,23	0,04	
	1,68	2,43	4,67	4,00	440,56	0,06	
	1,55	2,43	5,05	3,95	437,52	0,03	
Бура и янтарная кислота	3,67	1,86	1,632	5,08	504,42	0,04	
	3,59	1,86	1,668	5,04	502,36	0,04	
	3,53	1,86	1,697	5,02	500,68	0,05	
	3,50	1,86	1,712	5,01	500,08	0,02	
	3,36	1,86	1,779	4,94	496,44	0,04	
Бура и однозамещенный фосфат калия	1,24	5,95	13,44	6,04	561,31	0,20	
	1,18	5,95	14,27	6,03	560,93	0,07	
	1,12	5,95	14,91	6,01	559,70	0,08	
	1,06	5,95	15,72	5,99	558,16	0,10	
	3,87	4,23	3,07	7,02	619,75	0,12	
	3,78	4,23	3,14	7,00	618,28	0,16	
	3,60	4,23	3,29	6,95	615,54	0,08	
	3,24	4,23	3,66	6,86	610,06	0,09	
	5,35	3,16	1,657	8,05	680,76	0,10	
	5,22	3,16	1,693	8,02	678,53	0,11	
	5,10	3,16	1,791	7,98	676,38	0,09	
	Бура и борная кислота	7,6	0,50	0,40	9,08	741,55	0,10
		7,6	0,88	0,71	9,01	737,44	0,16
7,6		0,90	0,75	9,00	736,54	0,15	
7,6		1,08	0,87	8,98	735,44	0,14	
7,6		1,30	1,05	8,93	732,65	0,07	
Трехзамещенный фосфат натрия и бура	3,60	4,76	0,570	10,04	798,50	0,11	
	3,56	4,76	0,578	10,02	797,35	0,18	
	3,52	4,76	0,581	9,99	795,48	0,37	
	3,34	4,76	0,612	9,97	794,18	0,16	

мым раствором. По полученным данным значение рН вычисляли по уравнению

$$\text{pH}_x = \text{pH}_c + \frac{(E_x - E_c) F}{2,3026 RT} \quad (3)$$

где pH_c — значение рН образцового буферного раствора;
 E_c и E_x — э. д. с. элемента с образцовым буферным и с анализируемым растворами соответственно;

R — газовая постоянная, равная $8,3143 \cdot 10^3$ дж/кмоль·град;

T — температура, °К;

F — постоянная Фарадея, равная $9,64870 \cdot 10^7$ к/кг-экв.

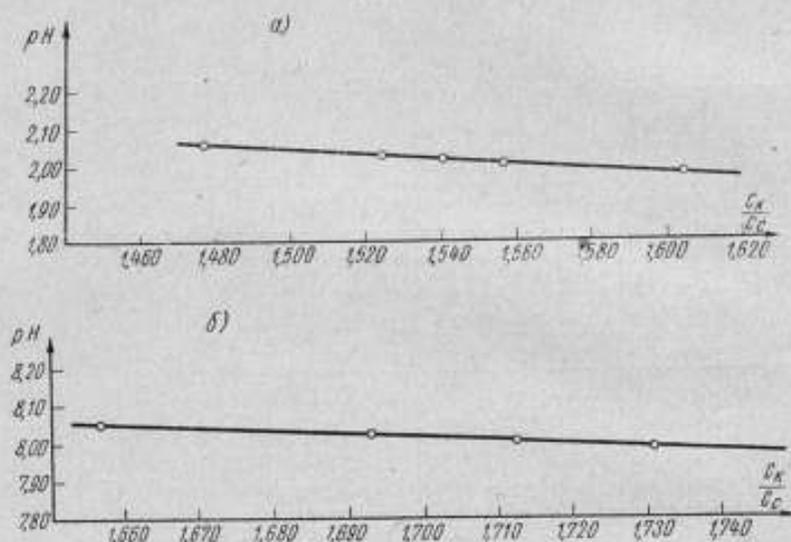


Рис. 1. Зависимость рН от отношения C_x/C_c для растворов смеси:
 а — оксалата калия со щавелевой кислотой; б — буры с однозамещенным фосфатом калия.

При расчетах рН анализируемых растворов брали значения pH_c образцового буферного раствора и E_c — по средним значениям э. д. с. из многократных измерений как на макетной установке, так и на образцовом рН-метре.

Как было установлено при работе на образцовом рН-метре, а также многократными измерениями в настоящих исследованиях, значения э. д. с. водородно-хлорсеребряных элементов с образцовыми буферными растворами (от 1,68 до 9,18 рН) при многократных заменах электродов, жидкостного соединения и растворов воспроизводятся со стандартным отклонением, не превышающим 0,5 мВ. Было также установлено, что все значения рН образцовых буферных растворов по статистическим данным укладываются со стандартным отклонением менее 0,01 рН в зависимости

$$E = E_0^* + \frac{2,3026 RT}{F} \text{pH}, \quad (4)$$

где E — э. д. с. водородно-хлорсеребряных элементов с образцовыми буферными растворами;

E_0^* — потенциал хлорсеребряного полуэлемента.

Результаты измерений растворов приведены в табл. 1. Указанные количества веществ, определяющие состав буферных смесей, рассчитаны на 500 см³ раствора.

Для приготовления всех растворов применяли воду с удельной электропроводностью $1,8 - 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$. Для растворов со значением рН от 5 и выше воду освобождали от CO_2 кипячением. Эти растворы при хранении защищали от попадания в них CO_2 .

Э. д. с. элементов с буферными растворами, приведенными в табл. 1, измеряли при каждом повторном приготовлении их и обновлении жидкостного соединения (в общей сложности 9—10 раз). В графах 6 и 7 таблицы приведены средние значения э. д. с. и стандартные отклонения S_0 измерения э. д. с. Как следует из данных таблицы, максимальное стандартное отклонение S_0 , характеризующее воспроизводимость измерений, эквивалентно $\sim 0,005$ рН.

По приведенным в табл. 1 опытным данным были составлены зависимости рН от C_k/C_c , а значение C_k/C_c , отвечающее целому числу рН, определено линейной интерполяцией опытных данных. На рис. 1 показаны зависимости рН от C_k/C_c для смесей оксалата калия со щавелевой кислотой и буры с однозамещенным фосфатом калия. Найденные таким путем значения C_k/C_c для состава смесей, воспроизводящих нормальный ряд рН, даны в графе 4 табл. 2.

Определение значений рН растворов буферных смесей

При оценке значений рН растворов найденных смесей, воспроизводящих нормальный ряд рН, прежде всего была установлена воспроизводимость результатов измерений, показывающая стабильность свойств выбранных систем и степень влияния на рН возможных погрешностей приготовления растворов.

Для этого раствор каждой смеси готовили пять раз и на образцовом рН-метре измеряли э. д. с. полученного гальванического элемента. Предварительно образцовый рН-метр с хлорсеребряным электродом сравнения был отградуирован по образцовым буферным растворам, воспроизводящим принятую по ГОСТ 10170—62 шкалу рН.

Зависимость

$$E = a + b \text{ рН}, \quad (5)$$

аналогичная зависимости (4), была найдена по пяти образцовым буферным растворам. При этом получено $b = 59,22$ при 25°C (теоретическое значение $b = \frac{2,3026RT}{F} = 59,156$).

Измеренные э. д. с. по пяти приготовленным растворам для всех смесей приведены в табл. 2. Найденное среднее значение э. д. с. (графа 12) было использовано для расчета рН буферных растворов. Стандартное отклонение S_0 для первых семи растворов равно $0,14 - 0,34 \text{ мв}$, что приблизительно соответствует значению рН $0,002 \div 0,004$ рН. Только в одном случае, когда рН раствора равно 10, отклонение составляет $0,54 \text{ мв}$, что соответствует значению рН $\approx 0,01$.

Значения рН буферных растворов рассчитывали двумя способами.

1. По уравнению (3), применяя теоретическое значение b и сравнивая исследуемые растворы с соответствующим образцовым таким образом:

рН раствора исследуемого	2 и 3	4 и 5	6 и 7	8,9 и 10
» » образцового	1,68	4,01	6,86	9,18.

2. По уравнению (3), так же как и первым способом, но применяя вместо теоретического значения b , найденные экспериментально при градуировке образцового рН-метра по образцовым буферным растворам.

Таблица 2

Результаты измерения pH растворов, воспроизводящих нормальный ряд pH

номер	Буферная смесь состав	вес, г	$\frac{C_K}{C_C}$	$\frac{C_K + C_C}{\text{мл/л/дл}}$	pH	Измеренные значения э. д. с., мВ						
						E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E _{сп}	S _н , мВ
1		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Оксалат калия, щавелевая кислота	4,60 4,90	1,556	0,1278	2,00	321,88	321,57	321,70	321,98	321,45	321,71	0,22
2	Лимонная кислота, двузамещенный фосфат натрия	4,87 1,46	2,32	0,0664	3,00	380,20	380,72	380,85	—	—	380,60	0,34
3	Бура, янтарная кислота	1,68 2,43	4,67	0,0500	4,00	440,76	440,36	440,40	440,70	440,58	440,56	0,18
4	То же	3,48 1,86	1,721	0,0496	5,00	500,00	499,60	499,80	499,70	499,90	499,80	0,16
5	Бура, однозамещенный фосфат калия	1,09 5,95	15,27	0,0930	6,00	559,00	559,10	558,80	558,70	558,90	558,90	0,16
6	То же	3,78 4,23	3,14	0,0820	7,00	618,55	618,20	618,47	618,23	618,10	618,31	0,19
7	»	5,15 3,16	1,71	0,0734	8,00	677,60	677,30	677,25	677,45	677,40	677,40	0,14
8	Бура, борная кислота	7,60 0,90	0,75	0,0696	9,00	736,87	736,42	736,30	736,15	736,54	736,45	0,27
9	Бура, трехзамещенный фосфат натрия	4,76 3,46	0,591	0,0676	10,00	795,00	796,50	796,10	796,40	796,00	795,80	0,54

Погрешность полученных результатов складывается из погрешностей, возникающих при приготовлении растворов и при измерениях, и из погрешностей, вызываемых диффузионным потенциалом. Учитывая различие его в кислой и щелочной областях, следует отметить, что эти погрешности должны были в первую очередь сказаться на различии в теоретическом и экспериментальном значениях углового коэффициента b уравнений (4) и (5).

В табл. 3 приведены данные расчетов рН растворов найденных буферных смесей. Оказалось, что результаты расчетов по первому и второму способам различались только в тысячных долях рН, в пределах сотых долей было получено полное тождество.

Таблица 3

Значения рН растворов при расчете по образцовым буферным растворам

Взвго для расчета		Номер буферной смеси*	Измеренное E_x , мВ	Найденное		рН _x рассчитанное по способам 1 и 2
рН _c	E_c , мВ			$E_x - E_c$, мВ	рН _x - рН _c	
1	2	3	4	5	6	7
1,68	302,44	1	321,71	19,27	0,32	2,00
		2	380,60	78,16	1,32	3,00
4,01	441,06	3	440,56	-0,50	-0,01	4,00
		4	499,80	58,74	0,99	5,00
6,86	609,91	5	558,90	-51,00	-0,86	6,00
		6	618,31	8,40	0,14	7,00
9,18	747,10	7	677,40	-69,70	-1,18	8,00
		8	736,48	-10,62	-0,18	9,00
		9	795,80	48,70	0,82	10,00

* Номер буферной смеси соответствует указанному в табл. 2.

Так как погрешность используемых средств измерения на один-два порядка была ниже погрешности, с которой определены значения 0,01 рН, и так как выполненные измерения давали меньшие отклонения, то погрешность найденных значений рН растворов можно оценить в $\pm 0,01$ рН.

Влияние изменения отношения C_K/C_C на значение рН растворов

Это влияние можно определить по табл. 1. Как следует из рис. 1, зависимость рН от C_K/C_C в пределах определенной погрешности является хорошо выраженной прямой, которую можно записать в виде

$$\text{рН} = a' - b' \left(\frac{C_K}{C_C} \right). \quad (6)$$

Для двух значений рН будем иметь

$$(\text{рН})_1 - (\text{рН})_2 = b' \left[\left(\frac{C_K}{C_C} \right)_2 - \left(\frac{C_K}{C_C} \right)_1 \right],$$

или

$$\Delta \text{рН} = b' \Delta \left(\frac{C_K}{C_C} \right). \quad (7)$$

где $\Delta \text{рН}$ — выбранное изменение рН;

$\Delta (C_K/C_C)$ — соответствующее ему изменение C_K/C_C ;

b' — угловой коэффициент уравнения (6), который можно найти по данным табл. 1.

В табл. 4 приведены значения b' выражения (7) для найденных смесей и возможные отклонения C_K/C_C , отвечающие изменению рН на 0,01; 0,02 и 0,03. Эти данные могут служить основой для выбора метода смешивания двух компонентов перед изготовлением таблеток.

Особенно чувствительны к изменению рН при нарушении соотношения C_K/C_C смеси № 4 и 7. Изменение степени кислотности раствора на $\pm 0,01$ рН для них соответствует изменению соотношения C_K/C_C на 0,6%. Для других смесей возможные отклонения находятся в пределах 1,1—2,8%, а для смеси № 8 — даже 6%.

Таблица 4

Влияние изменения C_K/C_C на значение рН растворов

Смесь по табл. 2	b'	$\frac{C_K}{C_C}$	Изменение C_K/C_C в процентах при		
			$\pm 0,01$ рН	$\pm 0,02$ рН	$\pm 0,03$ рН
1	0,62	1,556	$\pm 1,0$	$\pm 2,0$	$\pm 3,0$
2	0,29	2,32	$\pm 1,5$	$\pm 3,0$	$\pm 4,5$
3	0,14	4,67	$\pm 1,5$	$\pm 3,0$	$\pm 4,5$
4	0,86	1,72	$\pm 0,6$	$\pm 1,2$	$\pm 1,8$
5	0,023	15,27	$\pm 2,8$	$\pm 5,6$	$\pm 8,4$
6	0,29	3,14	$\pm 1,1$	$\pm 2,2$	$\pm 3,3$
7	0,90	1,71	$\pm 0,6$	$\pm 1,2$	$\pm 1,8$
8	0,22	0,75	$\pm 6,0$	± 12	± 18
9	1,56	0,591	$\pm 1,1$	$\pm 2,2$	$\pm 3,3$

Влияние изменения общей концентрации веществ на значение рН растворов

В весе отдельных таблеток при их изготовлении возможны отклонения, которые изменяют рН приготовленных растворов. Кроме того, при использовании этих растворов для настройки и поверки рН-метров их можно случайно разбавить остатками воды после ополаскивания сосудов. Поэтому было исследовано влияние изменения общей концентрации найденных смесей на значение рН измерением рН растворов при уменьшении и увеличении концентрации их относительно установленных для нормального ряда рН значений (графа 5 табл. 2).

Для рассматриваемых случаев можно считать справедливым выражение

$$\text{pH} = a' - b' \lg C, \quad (8)$$

где C — общая концентрация буферных веществ в растворе, *моль/дм³*. Аналогично уравнению (7) имеем

$$\lg \frac{C_1}{C} = \frac{\Delta \text{pH}}{b'}. \quad (9)$$

Отношение C_1/C_2 по выражению (9) соответствует изменению рН на ΔpH . Если C и C_1 — концентрации раствора, отвечающие установленному и заданному значениям рН, то разность концентраций ($C_1 - C$) определяет изменение рН на ΔpH . Эта же разность, выраженная в процентах от установленной концентрации для нормального ряда значений рН, будет

$$\left(\frac{C_1}{C} - 1 \right) \cdot 100\%.$$

На рис. 2 приведены опытные данные для смеси с рН = 6,00, которые иллюстрируют соответствие их выражению (8), а на рис. 3 приведены данные для всех смесей.

В табл. 5 приведены значения b^* уравнения (8) по данным измерений рН растворов при разных концентрациях, а также пределы изменения концентраций растворов в процентах, соответствующие изменению рН на 0,01 и 0,02.

Из данных табл. 5 следует, что наиболее чувствительны к изменению рН растворы со значением 2; 6; 7; 8 рН, для которых отклонение общей

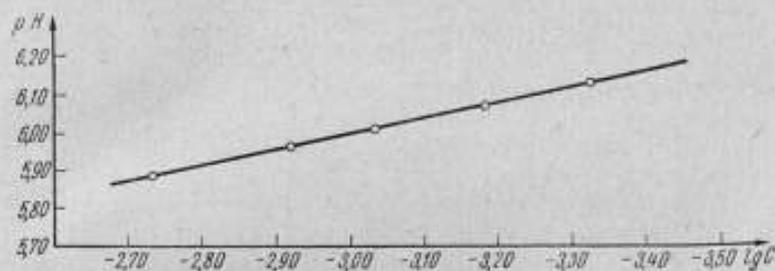


Рис. 2. Зависимость рН раствора от концентрации смеси № 5.

концентрации на 4—6,9% вызывает изменение рН на 0,01. Остальные растворы допускают изменение концентрации на 12—24%.

В результате исследований выяснены основные вопросы для практического получения таблеток, воспроизводящих нормальный ряд рН, а также касающиеся определения влияния температуры раствора на значение рН.

Таблица 5

Влияние изменения концентрации веществ на рН растворов

Буферная смесь		Значения b^* уравнения (8)	Изменение концентрации буферных веществ в растворах, соответствующей изменению рН, %	
номер	рН		$\pm 0,01$ рН	$\pm 0,02$ рН
1	2,00	0,575	$\pm 4,0$	$\pm 8,0$
2	3,00	0,205	$\pm 12,5$	± 25
3	4,00	0,117	$\pm 24,0$	± 48
4	5,00	0,179	$\pm 14,0$	$\pm 31,0$
5	6,00	0,417	$\pm 5,6$	$\pm 11,2$
6	7,00	0,356	$\pm 6,9$	$\pm 13,8$
7	8,00	0,435	$\pm 5,5$	$\pm 11,0$
8	9,00	0,0333	$\pm 20,0$	$\pm 40,0$
9	10,00	0,200	$\pm 12,0$	± 24

Так как таблетки установленного состава предназначены для воспроизведения нормального ряда рН, то естественно, что значения рН были отнесены к одной постоянной, стандартизованной для термодинамических данных, а именно — к температуре 25° С. Определение влияния температуры на значение рН рекомендуемых растворов представляет интерес, поскольку оно устанавливает дозволённые границы отклонения от 25° С без существенных изменений рН растворов. Эти границы будут зависеть от допустимой погрешности в значениях рН растворов в каждом конкретном случае применения таблеток. Наиболее чувствительны к изменению

температуры растворы буферных смесей № 7, 8 и 9, для которых колебание температуры на 1—3 град вызывает изменение рН на 0,01.

Часто возникает вопрос об изменении рН растворов при хранении. Несмотря на то, что буферные смеси установленного состава предназначены для производства таблеток, растворы которых будут храниться

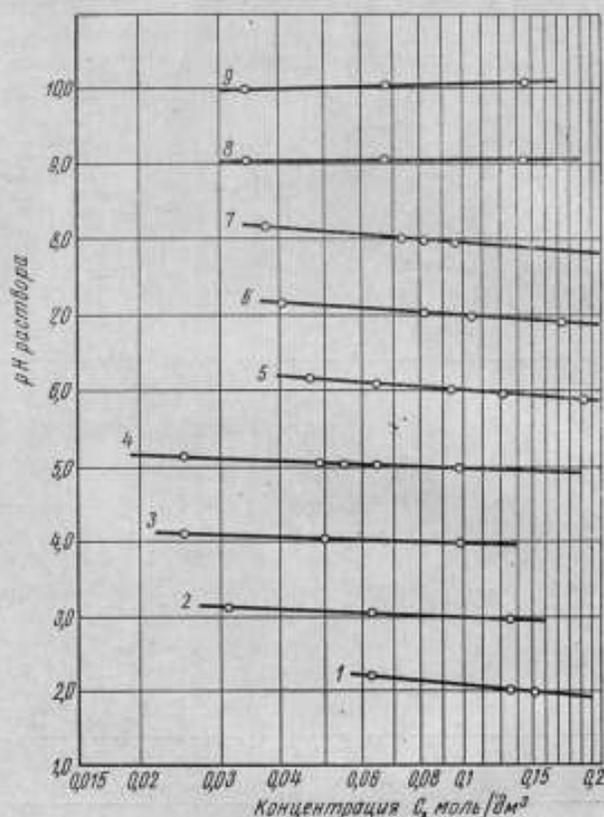


Рис. 3. Зависимость рН от общей концентрации буферных смесей номеров 1—9.

недолго, некоторые смеси были проверены измерением рН через 1,5 месяца после приготовления. Как показали результаты измерений рН растворов смесей № 3, 4, 6, 7 и 9, отклонения не превышали 0,01 рН.

ВЫВОДЫ

1. Найден состав буферных смесей для таблеток, воспроизводящих нормальный ряд рН от 2 до 10. Значения рН растворов смесей установлены сравнением с рН образцовых буферных растворов с погрешностью $\pm 0,01$ рН.

2. Найден предел отклонения в соотношении концентраций кислоты и соли буферной смеси, отвечающие изменению активности водородных ионов в растворах на 0,01; 0,02 и 0,03 рН. Эти данные могут быть положены в основу выбора методов подготовки смеси перед изготовлением таблеток. Наиболее чувствительны к изменению отношения $C_{\text{к}}/C_{\text{с}}$ буферные смеси с 5 до 8 рН. Для них изменение этого отношения на 0,6% отвечает изменению на 0,01 рН. Для остальных таблеток допустимое отклонение в соотношении концентраций кислоты и соли составляет от 1 до 6%.

3. Найдены пределы изменения общей концентрации веществ буферных систем, отвечающих изменению рН растворов на 0,01 и 0,02. Изменение общей концентрации веществ каждой буферной смеси, вызывающее изменение рН раствора на 0,01, наименьшее у смесей с рН 2; 6; 7; 8 и равно соответственно 4; 5,5; 5,6 и 6,9%. Для остальных смесей допустимые изменения значительно больше.

4. Найденные количественные характеристики могут быть положены в основу технологии производства таблеток. Фактические погрешности и значения рН таблеток будут зависеть от методов и аппаратуры, принятых для приготовления смесей, и от процесса производства таблеток. Они могут быть определены на основании данных специального исследования образцов промышленного производства.

Установленные в настоящей работе количественные характеристики могут быть использованы для анализа источников погрешностей при принятой технологии изготовления таблеток*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никольский Б. П., Белинская Ф. А., Апурина Г. М. Автоматизация химических производств. Сб. статей. М.—Л., Изд. Госкомитета Совета Министров СССР по химии, 1959.
2. Bates R. G. *Electrometric pH Determinations*, New York, 1954, p. 115.
3. Швабе К. Основы техники измерения рН. М., ИЛ, 1962, стр. 337.
4. Кольтгоф И. М. Применение цветных индикаторов к нейтрализационному анализу и колориметрическому определению концентрации водородных ионов. Л., Химиздат, 1929, стр. 176, 177, 181.
5. Александров В. В., Врублевская Л. В., Коллеров Д. К., Кузнецова Н. В., Скорик И. Л. Образцовые буферные растворы и их значения рН в промежутке температур 0—95° С. «Труды институтов Комитета», вып. 68 (128). М.—Л., Стандартгиз, 1963.
6. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М., Химиздат, 1955, стр. 307, 215.

* В экспериментальной части работы принимала участие Т. А. Грибанова.

СТАНДАРТНАЯ Э. Д. С. ВОДОРОДНО-ХЛОРСЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕМЕНТА
В ЦЕПЯХ С ПЕРЕНОСОМ С 3,5 н. РАСТВОРОМ KCl

Проблема стандартизации э. д. с. полуэлементов сравнения в цепях с переносом, применяемых в практической рН-метрии, рассмотрена в работе [1]. Дополнительный материал, определяющий необходимость и задачи этой стандартизации, публикуется в настоящем сборнике*.

Работа по установлению стандартизованных э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента была выполнена на рН-метрической установке с хлорсеребряным полуэлементом, погруженным в раствор 3,5 н. KCl. Применение в качестве стандартного такого раствора, а не насыщенного при 25° С, удобнее, так как изменение концентрации KCl от выпадения или растворения кристаллов при изменении температуры исключено. Раствор 3,5 н. KCl является насыщенным при температуре, близкой к 0° С, и, таким образом, во всех практических измерениях рН остается однородным.

Хлорсеребряный электрод, как обладающий стабильностью [2—6], широко применяется для прецизионных измерений рН в цепях без переноса. Его используют в гальванических элементах для определений констант диссоциации слабых электролитов [3, 7, 8], при изучении термодинамики электролитов в водных [3, 9] и неводных [10, 11] растворах. Ввиду стойкости к воздействию температуры этот электрод применяют в практической рН-метрии.

Для стандартизации э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента были использованы хлорсеребряные электроды, изготовленные по методике, аналогичной примененной при изготовлении хлорсеребряных электродов, предназначенных для прецизионных измерений в цепях без переноса [12]. В качестве буферных применяли растворы, приведенные в табл. 1, причем значения их рН брали по данным измерений в цепи без переноса. Реактивы очищали и растворы готовили по методике, описанной в работе [13].

Хлористый калий очищали от бромидов хлорированием с последующим осаждением соли хлористым водородом [14, 15]. Раствор KCl (3,5 н.) готовили весовым способом, растворяя 293,33 г KCl в 1000 г дистиллированной воды.

Цепь с переносом характеризуется наличием диффузионного потенциала E_d , возникающего на границе соприкосновения буферного раствора с раствором KCl.

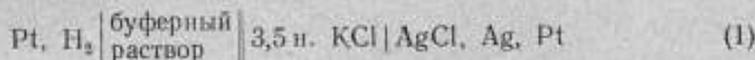
* См. стр. 25

Таблица 1

Буферные растворы, использованные при стандартизации э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента в цепи с переносом в 3,5 н. растворе KCl

Раствор	pH при температуре, °C		
	25	50	75
0,05 м тетраоксалат калия	1,68	1,71	1,76
0,05 м кислый фталевокислый калий	4,01	4,06	4,14
0,025 м однозамещенный фосфат калия + + 0,025 м двузамещенный фосфат натрия	6,86	6,83	6,85
0,008695 м однозамещенный фосфат калия + + 0,03043 м двузамещенный фосфат натрия	7,41	7,37	—
0,01 м тетраборнокислый натрий (бура)	9,18	9,01	8,90

Можно принять, что потенциал E_d находится в какой-то связи с pH раствора. Для перечисленных в табл. 1 буферных растворов, ввиду относительно малых диффузионных потенциалов, зависимость между E_d и pH в первом приближении можно принять за линейную, и тогда выражение для э. д. с. элемента



можно написать в виде

$$E = (E^{\theta'} + E_d^0) + (\theta + b) \text{pH}, \quad (2)$$

где $(E^{\theta'} + E_d^0)$ — стандартная э. д. с. водородно-хлорсеребряного гальванического элемента (1) при pH = 0;

$E^{\theta'}$ — потенциал хлорсеребряного электрода.

Угловой коэффициент $(\theta + b)$ уравнения (2) аналогичен угловому коэффициенту теоретического уравнения $E = E^{\theta'} + \theta \text{pH}$ при условии пренебрежения значениями диффузионных потенциалов. Теоретически $\theta = 2,3026RT/F$.

При обработке опытных данных измерения э. д. с. гальванического элемента (1) с различными буферными растворами по уравнению

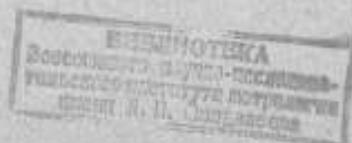
$$E = A + B \text{pH} \quad (3)$$

мы получаем

$$A = E^{\theta'} + E_d^0 \text{ и } B = \theta + b.$$

Значение углового коэффициента $(\theta + b)$ уравнения (2) может отличаться от теоретического значения θ на некоторую величину b , зависящую от внешних факторов (состава буферных растворов, температуры) и конструкции жидкостного контакта.

Выбор буферных растворов, указанных в табл. 1, конструкция жидкостного соединения и метод измерений, принятые для стандартизации измерений в цепях с переносом, определяют стандартизацию величины B , однако этот вопрос может быть предметом специального рассмотрения.



Электродвижущая сила гальванического элемента

Условия измерения и среднее значение Э. д. С.	$E_{изм}$	ΔE	$E_{изм}$	ΔE	$E_{изм}$	ΔE
1	2	3	4	5	6	7
Тетраоксалат калия						
$t=25^\circ\text{C}$; $pH=1,68$; $E_p = 302,47$ мв	302,35	-0,12	302,23	-0,24	301,78	-0,69
	34	13	24	23	75	72
	32	15	24	23	77	70
	36	11	22	25	302,43	04
	90	+0,43	301,93	54	41	06
	92	45	85	62	39	08
	92	45	83	64	71	+0,24
	92	45	83	64	73	26
	50	03	84	63	71	24
	46	-0,01	79	68	77	30
	42	05	79	68	74	27
	45	02	77	70	72	25
$t=50^\circ\text{C}$; $pH=1,71$; $E_p = 293,87$ мв	293,64	-0,23	293,81	-0,06	293,52	-0,35
	57	30	75	12	50	37
	54	33	78	09	46	41
	41	46	86	01	45	42
	55	32	86	01	39	48
	37	50	89	+0,02	39	48
$t=75^\circ\text{C}$; $pH=1,76$; $E_p = 283,91$ мв	283,95	+0,04	283,40	-0,51	283,52	-0,39
	31	-0,60	41	50	54	37
	18	73	42	49	—	—
	11	80	52	39	—	—
Бифталат калия						
$t=25^\circ\text{C}$; $pH=4,01$; $E_p = 440,58$ мв	440,86	+0,28	440,63	+0,05	440,62	+0,04
	82	24	63	05	441,67	1,09
	83	25	69	11	65	07
	80	22	53	-0,05	67	09
	67	09	56	02	69	11
	70	12	62	04	68	10
	68	10	55	03	68	10
	62	04	60	+0,02	—	—
$t=50^\circ\text{C}$; $pH=4,06$; $E_p = 445,15$ мв	445,50	+0,35	445,93	78	445,62	+0,47
	47	32	83	68	52	37
	40	25	92	77	57	42
	69	54	72	57	59	44
	44	29	67	52	51	36
	51	36	72	57	53	38
$t=75^\circ\text{C}$; $pH=4,14$; $E_p = 449,31$ мв	450,10	+0,79	450,32	+0,01	450,23	+0,92
	12	81	33	02	37	1,06
	21	90	96	+0,65	—	—
	38	+1,07	07	76	—	—

Условия измерения и среднее значение э. д. с.	$E_{\text{изм}}$	ΔE	$E_{\text{изм}}$	ΔE	$E_{\text{изм}}$	ΔE
1	2	3	4	5	6	7
Фосфатный буферный раствор						
$t=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,86$; $E_p =$ $=609,52 \text{ мВ}$	609,77 78 81 79 93 610,01 609,94 96 610,20 21 19 19	+0,25 26 29 27 41 49 42 44 68 69 67 67	609,48 46 46 48 08 06 13 08 06 10 12 17	-0,04 06 06 04 44 46 39 44 46 42 40 35	609,23 25 27 24 28 610,27 23 21 34 33 32	-0,29 27 25 28 24 +0,75 71 69 82 81 80
$t=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=7,41$; $E_p =$ $=642,12 \text{ мВ}$	641,63 60 62 60 42 38 45 43	-0,49 52 50 52 70 74 67 69	641,57 60 63 47 53 52 74 75	-0,55 52 49 65 59 60 38 37	641,73 642,67 62 62 77 76 79	-0,39 +0,55 50 50 65 64 67
$t=50^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,83$; $E_p =$ $=623,46 \text{ мВ}$	623,17 15 09 07 10 13	-0,29 31 37 39 36 33	623,40 39 43 20 21 21	-0,06 07 03 26 25 25	623,18 17 18 622,92 97 94	-0,28 29 28 54 49 52
$t=50^\circ\text{C}$; $\text{pH}=7,37$; $E_p =$ $=658,23 \text{ мВ}$	658,40 28 34 33 38 40	+0,17 05 11 10 15 17	658,57 64 66 46 53 53	+0,034 41 43 23 30 30	658,33 36 32 15 15 10	+0,10 13 09 -0,08 08 13
$t=75^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,85$; $E_p =$ $=637,65 \text{ мВ}$	637,09 15 14	-0,56 50 51	637,20 18 02	-0,45 47 63	637,03 05	-0,62 60
Тетраборнокислый натрий (бура)						
$t=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=9,18$; $E_p =$ $=747,04 \text{ мВ}$	747,22 27 26 26 37 36 41 09 21 17 16 746,81	+0,18 23 22 22 33 32 37 05 17 13 12 23	746,87 87 84 69 73 71 67 59 72 64 63 74	-0,17 17 20 35 31 33 37 45 32 40 41 30	746,75 20 25 27 747,40 43 42 67 71 69	-0,29 84 79 77 +0,36 39 38 63 67 65

Условия измерения и среднее значение э. д. с.	$E_{изм}$	ΔE	$E_{изм}$	ΔE	$E_{изм}$	ΔE
$t=50^\circ\text{C}$; $pH=9,01$; $E_p = 763,80\text{ мВ}$	763,52	-0,28	764,06	+0,26	763,48	-0,32
	60	20	06	26	55	25
	70	10	763,63	-0,17	90	+0,10
	74	06	72	08	59	-0,21
	82	+0,02	63	17	—	—
$t=75^\circ\text{C}$; $pH=8,90$; $E_p = 780,11\text{ мВ}$	779,94	-0,17	780,14	+0,03	780,36	+0,25
	780,04	-0,07	12	01	—	—
	13	+0,02	34	23	—	—

Методика измерений

Э. д. с. гальванического элемента (1) измеряли при использовании буферных растворов, приготовленных в разное время весовым способом. Навески буферных веществ взвешивали на аналитических весах, а бидистиллат — на технических весах с погрешностью $\pm 0,01\text{ г}$. Для измерений применяли хлорсеребряные электроды, изготовленные в разное время. В процессе измерений при 50 до 75°C наблюдали, что хлористое серебро незначительно растворяется с поверхности электрода. Это приводило к уменьшению его стандартной э. д. с. ($E^0 + E_A$). Такие электроды повторно хлорировали по методике работы [12], в результате стандартная э. д. с. хлорсеребряного элемента приобретала первоначальное значение (т. е. значение э. д. с., полученное со свежеприготовленным электродом).

При измерении э. д. с. гальванического элемента (1) три-четыре раза в течение рабочего дня меняли электролитический контакт. В табл. 2 каждая из э. д. с. ($E_{изм}$) измерена с новым электролитическим контактом. Значение воспроизводимости э. д. с. при замене электролитического контакта, подсчитанное как среднее квадратическое отклонение S_0 , приведено в табл. 3. Сами измерения э. д. с. проведены с погрешностью $\pm 0,001\text{ мВ}$. Наибольшее отклонение в измерениях э. д. с. $0,09\text{ мВ}$ получено для кислого фталевокислого калия при 75°C и соответствует $0,0015\text{ pH}$, что находится за пределами точности определения pH стандартных буферных растворов ($\pm 0,01\text{ pH}$).

Таблица 3

Характеристика воспроизводимости жидкостного соединения

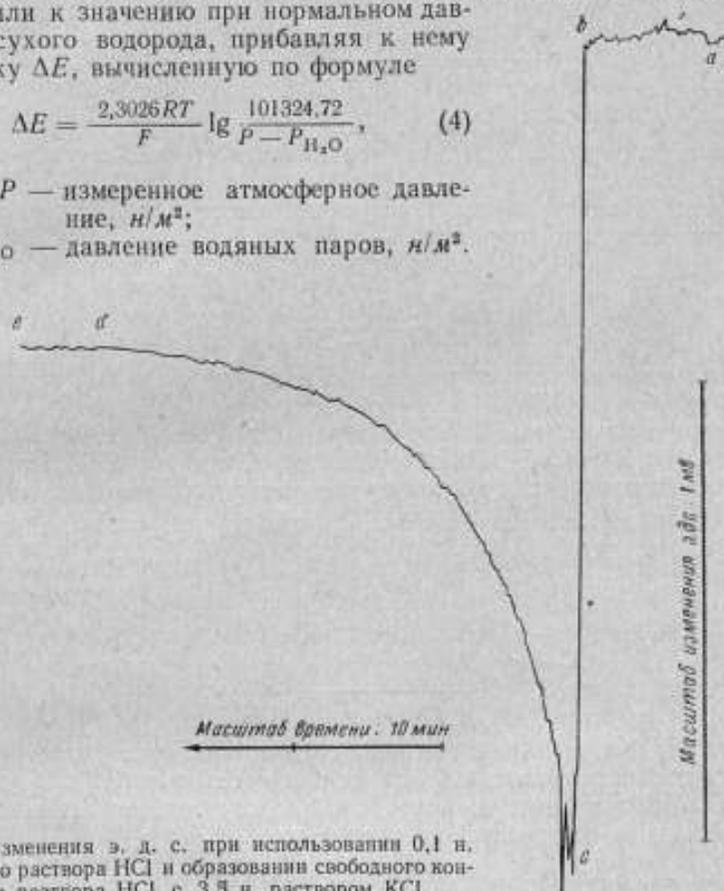
Буферный раствор	S_0 мВ при температуре $^\circ\text{C}$		
	25	50	75
0,05 м тетраоксалаат калия	0,02	0,04	0,06
0,05 м кислый фталевокислый калий	0,03	0,06	0,09
0,025 м однозамещенный фосфат калия + + 0,025 м двузамещенный фосфат натрия	0,02	0,02	0,03
0,008695 м однозамещенный фосфат калия + + 0,03043 м двузамещенный фосфат натрия	0,02	0,06	0,06
0,01 м тетраборнокислый натрий (бура)	0,03	0,06	0,06

При воспроизведении электролитического контакта равновесное состояние э. д. с. устанавливалось по истечении приблизительно 30 мин с момента соединения растворов. Кинетика изменения э. д. с., записанная на ленту самопишущего потенциометра специальной усилительной измерительной

установки, показана на рисунке. Участок *ab* представляет изменение э. д. с. при соединении растворов через шлиф, т. е. при закрытом соединительном кране, участок *bc* — момент соединения растворов. Рост э. д. с. и приближение к стабильному состоянию показаны на участке *cd*; участок *de* — установившееся стабильное состояние э. д. с. Измеренное значение э. д. с. приводили к значению при нормальном давлении сухого водорода, прибавляя к нему поправку ΔE , вычисленную по формуле

$$\Delta E = \frac{2,3026RT}{F} \lg \frac{101324,72}{P - P_{H_2O}}, \quad (4)$$

где P — измеренное атмосферное давление, н/м²;
 P_{H_2O} — давление водяных паров, н/м².



Запись изменения э. д. с. при использовании 0,1 н. буферного раствора HCl и образовании свободного контакта раствора HCl с 3,5 н. раствором KCl.

ab — соединение через шлиф крана. Скомпенсированное значение э. д. с.; *bc* — открывание крана. Образование свободной границы соединения двух растворов; *cd* — установление нового значения э. д. с.; *de* — установившееся состояние э. д. с.

Во время измерений э. д. с. гальванического элемента (1) растворы термостатировали. Температуру регулировали в пределах погрешности $\pm 0,05$ град.

Наибольшее изменение рН наблюдалось в щелочной области. Колебание температуры в термостатной ванне $\pm 0,05$ град могло вызвать изменение рН щелочного буферного раствора (буры) на 0,0004 рН, т. е. на малую величину, лежащую за пределами точности определения рН стандартных буферных растворов ($\pm 0,01$ рН).

Методика обработки опытных данных

Результаты измерений э. д. с. гальванического элемента приведены в табл. 2, где даны значения измеренных э. д. с. $E_{изм}$ и $\Delta E = E_{изм} - E_{расч}$. Коэффициенты A и B уравнения (3) были найдены по методу

наименьших квадратов [16]

$$A = \frac{\sum E_{изм_i} \sum (pH)_i^2 - \sum (pH)_i \sum [(pH)_i E_{изм_i}]}{n \sum (pH)_i^2 - [\sum (pH)_i]^2}, \quad (5)$$

где A и есть $E_{ст}$:

$$B = \frac{n \sum [(pH)_i E_{изм_i}] - \sum (pH)_i \sum E_{изм_i}}{n \sum (pH)_i^2 - [\sum (pH)_i]^2}, \quad (6)$$

где n — количество измеренных э. д. с.

Зная коэффициенты A и B , по уравнению (3) определяют расчетные значения э. д. с.

Дисперсию, характеризующую рассеяние значений э. д. с. относительно прямой, определяли из выражения

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta E)^2}{n-2}, \quad (7)$$

где ΔE — разница между значениями E измеренным и рассчитанным по уравнению (3).

Стандартное отклонение S_0 для измеренных значений э. д. с. находили по формуле (7). Вычисление коэффициентов A и B по формулам (5 и 6) можно рассматривать как результат косвенных измерений и воспользоваться законом накопления ошибок. В этом случае, полагая, что $S_1^2 = S_2^2 = \dots = S_n^2 = S_0^2$, получаем

$$S_A^2 = \frac{S_0^2 \sum (pH)_i^2}{n \sum (pH)_i^2 - [\sum (pH)_i]^2}; \quad (8)$$

$$S_B^2 = \frac{S_0^2 n}{n \sum (pH)_i^2 - [\sum (pH)_i]^2}. \quad (9)$$

По этим формулам были вычислены стандартные отклонения S_A и S_B . Результаты обработки опытных данных приведены в табл. 4.

Если стандартные э. д. с. водородно-хлорсеребряных элементов для цепей с переносом определить из уравнения

$$E_{изм} = (E^\circ + E_x) + \phi pH,$$

Таблица 4

Сводные данные по измерениям стандартизованных потенциалов

Характеристика	При температуре, °C		
	25	50	75
$E_{ст}^\circ = (E^\circ + E_x)$, мв	202,88	183,79	161,60
$(\phi + b)$	59,277	64,374	69,496
ϕ	59,156	64,115	69,075
b	0,121	0,259	0,421
S_0	0,49	0,34	0,64
$S_{E_{ст}^\circ}$	0,09	0,09	0,25
$S_{(\phi+b)}$	0,014	0,014	0,041

то стандартные э. д. с. $E_{ст} = E^{\circ} + E_{д}$ оказываются переменными величинами, так как $E_{д}$ имеет разные значения для разных рН. Если же исходить из уравнения

$$E_{изм} = (E^{\circ} + E_{д}^{\circ}) + (\phi + b) \text{ рН},$$

то стандартные э. д. с. $E_{ст}$ оказываются не зависящими от рН.

Значение ϕ , как следует из ее теоретического выражения, пропорционально температуре. Вероятно, можно принять, что b также является линейной функцией температуры.

Значения э. д. с. в настоящей работе были измерены для установившегося состояния, т. е. когда $E_{д}$ становится достаточно устойчивым. Разницу между $E_{д}$, возникающими при данной температуре на границе раздела буферный раствор — 3,5 н. раствор КСl, для любых двух буферных растворов получают вычитанием двух уравнений:

$$\left. \begin{aligned} E_{изм} &= (E^{\circ} + E_{д}) + \phi \text{ рН} \\ \Delta E_{д} &= (E_{д_2} - E_{д_1}) = E_{изм_2} - E_{изм_1} - \phi (\text{рН}_2 - \text{рН}_1). \end{aligned} \right\} (10)$$

В табл. 5 приведены результаты расчетов значений $\Delta E_{д}$ на рН-метре со стандартизованной электролитической ячейкой. Значения $\Delta E_{д}$ взяты по отношению к первому кислому буферному раствору (0,05 *m* тетраоксалат калия). Как и следовало ожидать, $\Delta E_{д}$ во всех случаях растет с увеличением температуры, а максимального значения достигает для двух крайних буферов: наиболее кислого и наиболее щелочного. Этим и объясняется, что величина b является положительной и что при математической обработке опытных данных по уравнению $E_{изм} = A + B \text{ рН}$ значение B оказывается больше теоретического.

Таблица 5

Разница между диффузионными потенциалами для систем со стандартными буферными растворами

Буферный раствор	$\Delta E_{д}$ (мв) при температуре °C		
	25	50	75
0,05 <i>m</i> тетраоксалат калия	0	0	0
0,05 <i>m</i> кислый фталевокислый калий	0,79	1,35	2,38
0,025 <i>m</i> однозамещенный фосфат калия + 0,025 двухзамещенный фосфат натрия	0,93	1,29	2,08
0,008695 <i>m</i> однозамещенный фосфат калия + 0,03043 <i>m</i> двухзамещенный фосфат натрия	0,60	1,90	—
0,01 <i>m</i> тетраборвокислый натрий	1,02	2,07	3,51

В табл. 4 представлены стандартизованные значения э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента $E_{ст}^{\circ}$, когда в качестве электролита электрода сравнения использован 3,5 н. раствор хлористого калия, а также приняты значения углового коэффициента $B = \phi + b$.

ВЫВОДЫ

1. Установлены значения стандартных э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента и угловые коэффициенты уравнения $E_{изм} = E_{ст}^{\circ} + B \text{ рН}$ в цепи с переносом с 3,5 н. раствором хлористого калия для измерительной ячейки стандартизованной конструкции.

2. Изменение э. д. с., получаемых на стандартизованной измерительной ячейке, не превышает значение, эквивалентное 0,003 рН при 25° С и 0,01 рН при 75° С.

3. Интерпретация уравнения э. д. с. для цепей с переносом в виде $E = E_{ст}^{\circ} + (\phi + b)$ рН дает значения b , которые в испытанных пределах температур (25–75° С) хорошо укладываются в линейную зависимость $b = f(t)$. Однако это наблюдение требует проверки на большом экспериментальном материале.

4. Значение величины b , зависящее от жидкостного соединения, и значения диффузионного потенциала, можно применять для сравнительных оценок жидкостных соединений, используемых в практике конструирования промышленных электродов и гальванических ячеек.

Критерием качества электродных систем (или измерительных ячеек) являются: а) время установления постоянного значения э. д. с., б) разница между начальным и установившимся значением э. д. с. элемента с момента образования жидкостного соединения, в) значение b уравнения

$$E = E_{ст}^{\circ} + (\phi + b) \text{ рН.}$$

Если все эти величины найдены для стандартизованных условий, то чем меньше их значение, тем лучшими метрологическими качествами обладают испытуемые элементы. Единообразие оценок создается применением для испытаний стандартизованной рН-метрической установки*.

Данные для оценки применяемых на практике электродов сравнения по пунктам а, б и в получают при сравнении измеренных э. д. с. элементов с испытуемым электродом на стандартизованном жидкостном соединении (со всеми стандартными буферными растворами) и при тех же температурах на жидкостном соединении испытуемого электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В. В., Коллеров Д. К., Скорик И. Л. Стандартизация шкалы рН. «Труды институтов Комитета», вып. 68 (128), М.—Л., Стандартгиз, 1963.
2. Noyes A. A. & Ellis I. H. «I. Am. Chem. Soc.» 1917, v. 39, p. 2532.
3. Harned H. S. & Owen B. B. *Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1950.
4. Harned H. S. & Rahton T. R. «I. Phys. Chem.», 1953, v. 57, p. 531.
5. Bates R. G. & Bower V. E. «I. Research Natl. Bur. Standards», 1954, v. 53, № 5.
6. Коллеров Д. К., Кузнецова Н. В., Скорик И. Л. Хлорсеребряный полуэлемент и метод определения его стандартного потенциала в цепях без переноса. «Труды институтов Комитета», вып. 68 (128), М.—Л., Стандартгиз, 1963.
7. Harned H. S. & Robinson R. A. «I. Am. Chem. Soc.», 1928, v. 57, p. 3157.
8. Owen B. B. «I. Am. Chem. Soc.», 1934, v. 56, p. 2786.
9. Mac Jones D. A. *The Principles of Electrochemistry* «Reinhold Publishing Corporation, New York, 1939.
10. Buckley P. S. & Hartley H. H. «Phil. Mag.» [7], 8, 1929, v. 8, p. 320.
11. Butler J. P. & Gordon A. R. «I. Am. Chem. Soc.», 1948, v. 70, p. 2276.
12. Александров В. В., Врублевская Л. В., Коллеров Д. К., Кузнецова Н. В., Скорик И. Л. Образцовые буферные растворы и их значение рН в промежутке температур 0–95° С. «Труды институтов Комитета», вып. 68 (128), М.—Л., Стандартгиз, 1963.
13. Pinching G. D. & Bates R. G. «I. Research Natl. Bur. Standards», 1946, v. 37, p. 311.
14. Bates R. G. «I. Research Natl. Bur. Standards», 1962, v. 66A, № 2.
15. Налимов В. В., Применение математической статистики при анализе веществ. М., Физматгиз, 1960, стр. 258–267.

Статья поступила
20/III 1965 г.

* См. стр. 25

рН-МЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ РАБОТ

С особенностями измерения активности водородных ионов в водных растворах рН связаны две важные стороны стандартизации ее измерений [1]. Шкала рН не имеет вещественного эталона и воспроизводится рядом буферных растворов, которым присвоены определенные значения рН. Эти значения найдены прецизионными измерениями в цепях без переноса [2—4]. В результате работ установлена и ГОСТ 10170—62 утверждена действующая шкала рН, а ГОСТ 10171—62 утверждены образцовые буферные растворы, воспроизводящие эту шкалу с погрешностью $\pm 0,01$ рН. Буферные растворы нельзя долго хранить, поэтому для постоянного использования в качестве средств настройки приборов был налажен промышленный выпуск буферных веществ по ГОСТ 10171—62. В связи с этим возник вопрос о контроле производства образцовых буферных веществ и растворов. Возможны разные пути этого контроля, однако наиболее простым является сличение рН контролируемых растворов с рН прецизионных образцов измерением в цепях с переносом на рН-метрической установке со стандартными метрологическими характеристиками. Сохранение единства и правильности измерений рН, однако, не решается только применением средств настройки и поверки приборов по буферным растворам.

рН растворов определяется по э. д. с., возникающей между опущенными в испытуемый раствор измерительным электродом и электродом сравнения. Эта часть рН-метра, называемая датчиком, является приемником-преобразователем, в котором измеряемая величина — активность водородных ионов в растворе — преобразуется в эквивалентный электрический сигнал — э. д. с. гальванического элемента, измеряемый потенциометром. Зависимость между возникающей в приемнике-преобразователе э. д. с. и рН определяется общим уравнением

$$E = E^0 + a \text{ рН}, \quad (1)$$

где E — измеряемая э. д. с.;

E^0 — э. д. с. гальванического элемента, отнесенная к значению рН = 0;

a — угловой коэффициент.

Из уравнения (1) следует, что градуировка прибора или эквивалент между рН и э. д. с. будет сохраняться неизменным только в случае, когда E^0 и a будут постоянны. Однако величины E^0 и a , прежде всего, чувствительны к температуре и, следовательно, для введения надежных термокомпенсационных устройств необходимо достаточно точно регламен-

тировать их значения. Значение E^0 , разное для разных электродов при $pH = const$, зависит еще от тщательности приготовления электродов и чистоты использованных реактивов и может меняться от воздействия некоторых физических и химических факторов. Кроме того, значения E^0 и a зависят также от конструктивных элементов, в частности от выполнения жидкостного электролитического контакта в месте соединения испытуемого раствора с раствором хлористого калия. Ярво выраженная зависимость E^0 и a от ряда причин заставила ввести в рН-метры регуляторы нулевой точки и наклона прямой (1) или угловые коэффициенты для подгонки возможных вариаций данных электродных систем под градуированную шкалу прибора. Использование буферных растворов позволяет осуществлять эту корректировку, чем и пользуются на практике.

Однако здесь встречаются трудности, так как для полной подгонки данной электродной системы под шкалу прибора необходимо одновременно регулировать электрический нуль прибора, систему термокомпенсации и изменение растяжения шкалы. Такая регулировка сама по себе несколько неопределенна из-за множественности возможных комбинаций и сложности нахождения оптимальной из них для случая минимальных погрешностей. Эти трудности существенно возрастают с повышением класса точности прибора и, надо полагать, что для наиболее точных рН-метров окажется целесообразным возможно более полно регламентировать все характеристики прибора, градуировать по одной выбранной электродной системе и использовать самую минимальную настройку. Решение этой задачи непосредственно связано с регламентированием потенциалов электродов и погрешностей, определяемых конструктивными элементами приемника-преобразователя и трудно поддающихся учету и контролю.

Регламентирование потенциалов электродов или э. д. с. гальванических элементов имеет также весьма существенное значение для технических рН-метров, предназначенных для включения в систему автоматического регулирования производств, т. е. для длительной стабильной работы.

Здесь основным элементом может быть сам приемник-преобразователь, выдающий сигнал на систему регулирования, поэтому основной проблемой становится сохранение постоянства эквивалента э. д. с. — рН, которое могут обеспечить только надежный компенсатор влияния внешних факторов (температуры) и постоянство потенциалов полуэлементов электродной системы.

Поскольку рН измеряют через E , то градуировка шкалы всякого рН-метра вообще возможна только при постоянном значении эквивалентов э. д. с. — рН, которые закладывают в шкалу прибора. Эти эквиваленты определяют по так называемым градуировочным таблицам и для данной электродной системы и для выбранной постоянной температуры устанавливают на основе статистических данных испытаний.

Наличие в рН-метре ручки настройки изопотенциальной точки означает лишь, что в данном приборе сочетаются несколько градуировок соответственно по нескольким градуировочным таблицам. Это усложняет регулирование прибора и затрудняет получение измерений высокой точности.

Таким образом, вторая важная сторона стандартизации измерений рН связана со стандартизацией потенциалов электродов и э. д. с. электродных систем или приемников-преобразователей, применяемых в рН-метрии. Естественно, что такая стандартизация должна быть осуществлена для электрических цепей, используемых в практической рН-метрии, т. е.

для цепей с переносом, а полученные и стандартизованные значения потенциалов должны стать опорными для последующего построения систем градуировочных таблиц.

Стеклянный электрод является заменителем водородного, поэтому значения потенциалов электродов сравнения не должны зависеть от того, какой измерительный электрод, водородный или стеклянный, вводят в гальванический элемент.

Для стандартизации потенциалов полуэлементов или э. д. с. гальванических элементов в качестве эталона должен быть выбран водородный электрод как наиболее стабильный и лежащий в основе измерения потенциалов. Уравнение (1) для этого случая можно переписать в виде

$$E = E^{\circ} + E_{\text{д}} + \theta \text{ рН}, \quad (2)$$

где E° — потенциал электрода сравнения;

θ — угловой коэффициент;

$E_{\text{д}}$ — диффузионный потенциал на границе раствор X — раствор хлористого калия.

Угловой коэффициент

$$\theta = \frac{2,3026 RT}{F},$$

где R и T — соответственно газовая постоянная и абсолютная температура раствора в $^{\circ}\text{K}$;

F — постоянная Фарадея.

Значения E можно найти по уравнению (2) при условии, что используют растворы с известным рН, а именно образцовые стандартизованные растворы по ГОСТ 10170—62 со значением рН, установленным в цепях без переноса, т. е. без ошибок на диффузионные потенциалы.

Диффузионный потенциал $E_{\text{д}}$, неизбежно возникающий во всякой цепи с переносом, является основной ошибкой измерений такого типа. Дело осложняется тем, что не только не известна точная величина этого потенциала. При возникновении контакта между двумя разнородными растворами один из них со временем проникает в другой, отчего сама граница превращается в некоторый диффузионный слой с меняющейся характеристикой и, следовательно, связана с изменением диффузионного потенциала, возникающего на границе двух растворов. Таким образом, попытка стандартизовать значения потенциалов полуэлементов или э. д. с. гальванических элементов в цепях с переносом связана прежде всего с выбором и стандартизацией конструкции жидкостного контакта — места возникновения диффузионного потенциала. Неопределенность его значения и явная зависимость от физических условий существования контакта определяют ряд обязательных условий осуществления этого контакта. Такими условиями являются: постоянство геометрической формы воспроизведения контакта, отсутствие всяких дополнительных сопротивлений, связанных с разграничением слоев двух жидкостей, возможность каждого измерения на вновь образованном жидкостном контакте, постоянство при этом приемов, возможность наблюдения за изменением э. д. с. во времени при всяком возобновлении жидкостного контакта и установление постоянства времени между созданием контакта и моментом отсчета э. д. с.

Наилучшим образом эти условия можно воспроизвести при непосредственном соприкосновении верхнего менее плотного буферного раствора с нижним плотным раствором хлористого калия в достаточно широкой цилиндрической вертикальной трубке. (Случай, теоретически исследованный Гендерсоном [5]).

Диффузионный потенциал, как известно, зависит от подвижности и концентрации находящихся в растворе ионов. В данном случае мы имеем ряд буферных растворов по ГОСТ 10170—62, определяющих значения рН от 1,68 до 9,18. Эти растворы имеют вполне определенные характеристики и должны быть основой для получения стандартизованных значений потенциалов электродов сравнения. В ряде буферных растворов максимальная концентрация водородных ионов находится в крайнем кислом буфере и убывает к щелочным растворам, одновременно при этом возрастает концентрация менее подвижных ионов гидроксила. Эту закономерность можно определить некоторой функцией $E_d = f(\text{pH})$, которую для указанного ряда буферных растворов и для простоты можно принять в первом приближении как линейную: $E_d = E_d^0 + b \text{pH}$. Тогда уравнение (2) можно переписать в виде

$$E = (E_x^{0'} + E_x^0) + (\theta + b) \text{pH}. \quad (3)$$

Очевидно, что величина $(E_x^{0'} + E_x^0)$ есть стандартизованный потенциал электрода сравнения или э. д. с. гальванического элемента при $\text{pH} = 0$, который можно найти по результатам измерений ряда стандартизованных буферных растворов, рассчитав его по уравнению (3) способом наименьших квадратов, а значение углового коэффициента $(\theta + b)$ может несколько отличаться от теоретического θ . Очевидно, что чем меньше это отличие, тем совершеннее взятая для измерений система и тем больше она подходит для целей стандартизации.

Значение диффузионного потенциала, определяемое подвижностью и концентрацией находящихся в растворе ионов, является погрешностью, зависящей от самой природы измеряемого раствора.

Однако, как было отмечено выше, на значение диффузионного потенциала оказывает влияние также и конструкция жидкостного соединения. Некоторые представления об этом влиянии дают, например, результаты испытаний промышленных хлорсеребряных электродов типа 5268. Эти электроды были предназначены для длительных измерений в погруженном состоянии. Для предохранения раствора хлористого калия в электродной зоне от разбавления вследствие молекулярной диффузии в электроды были поставлены друг за другом два резиновых протектора. Верхней своей частью они плотно прижимались к стенке трубки электрода. Между этими протекторами отсекался дополнительный объем раствора хлористого калия, выполняющий роль предохранительного буфера концентрации, уменьшающего размыв раствора в электродной зоне. Электролитический контакт с испытуемым раствором происходил через две прижатые к стеклу резиновые шейки протекторов. Этот хлорсеребряный электрод в паре с насыщенным проточным каломельным электродом был опущен сначала в раствор хлористого калия с концентрацией 300 г КСl на 1 дм³ воды, затем раствор был заменен 0,05 *m* буферным раствором буры, который через некоторое время снова заменили первоначальным раствором хлористого калия.

На рис. 1 показана дисковая диаграмма, на которой были записаны изменения э. д. с. составленного гальванического элемента с электродом типа 5268, имеющим сопротивление 14 ком. Наибольшее значение э. д. с. равнялось 42,8 *mв*.

После погружения электродов в 0,05 *m* раствор буры э. д. с. гальванического элемента устанавливалась не сразу. За 2 ч э. д. с. увеличилась на 25,2 *mв*. Только на утро следующего дня можно было считать, что э. д. с. приняла постоянное значение 76,4 *mв*. Замена раствора буры раствором

хлористого калия вернула э. д. с. к первоначальному значению, однако это происходило медленнее, чем в первом случае.

В таком же порядке и с такими же растворами был испытан другой электрод типа 5268 с сопротивлением 9 ком (с более свободным электролитическим контактом в шейках резиновых протекторов). При практически

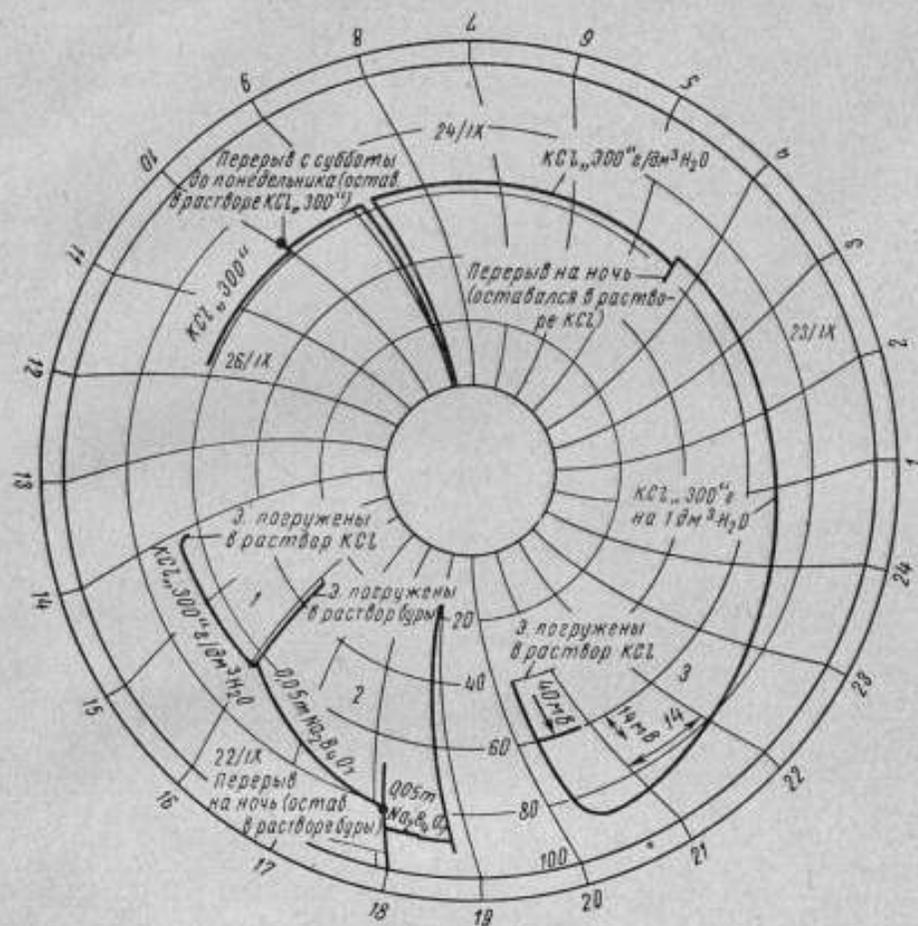


Рис. 1. Дисконная диаграмма записи изменения э. д. с. гальванического элемента, состоящего из электродов: проточного насыщенного каломельного и хлорсеребряного с раствором KCl 300 г/дм^3 воды.

Электроды опущены: 1 — в раствор KCl 300 г/дм^3 воды; 2 — в $0,05 \text{ м}$ раствор бур.; 3 — снова в раствор KCl 300 г/дм^3 воды.

одинаковой с раствором 300 г KCl на 1 дм^3 начальной э. д. с. конечное значение ее в $0,05 \text{ м}$ растворе было уже не $76,4$, а $65,4 \text{ мв}$, т. е. на 11 мв меньше. Приведенный пример из материалов испытаний промышленных электродов показывает, какое влияние на э. д. с. гальванических элементов может оказывать изменение в конструкции и выполнении жидкостных контактов (или так называемых электролитических ключей) и безусловную необходимость нормирования этих характеристик. К сожалению, из-за отсутствия методов измерения диффузионных потенциалов нет возможности оценивать разные конструкции жидкостных контактов

по этому прямому признаку. Вопросы стандартизации здесь могут быть решены только методом сравнения характеристик с данными, полученными на каком-либо наиболее удовлетворительном и стандартизованном жидкостном соединении. Таким может быть описанное выше соединение со свободной границей.

Для решения поставленных вопросов стандартизации измерений рН была создана специальная образцовая рН-метрическая установка (рис. 2). Она состоит из термостатной ванны 1, из луженой латуни с электролитиче-

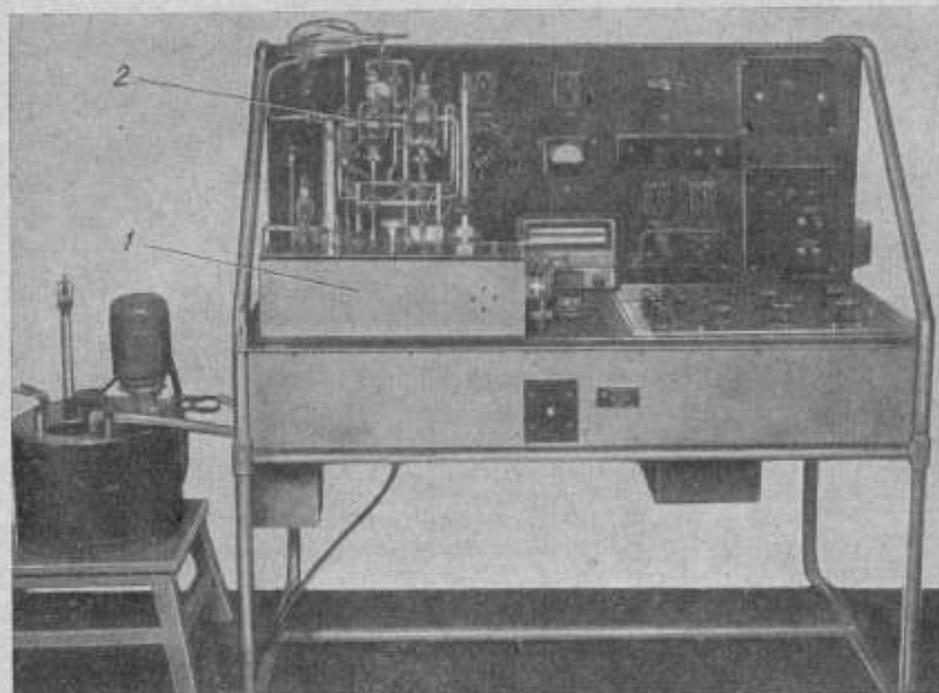


Рис. 2. Общий вид рН-метрической установки.

ской ячейкой 2, термостата, электролизера с очистительной системой и средств измерения э. д. с. Ванна помещена в деревянный корпус с изоляцией из пенопласта.

На передней панели расположены приборы, контролирующие работу электролизера и лампы для удаления кислорода, маностатная трубка, блоки получения водорода, переключатели, предохранители, сигнальные лампочки, регуляторы вспомогательных узлов и гальванометр. На горизонтальной панели расположены термостатная ванна с гальванической ячейкой и потенциометр Р-307. Сбоку установлен термостат типа ТС-16 для поддержания выбранной температуры ванны.

Гальваническая ячейка является наиболее важной частью рН-метрической установки. При конструировании ячейки, как это и требовалось назначением установки, особое внимание было уделено конструкции жидкостного соединения, требования к которому перечислены выше. Мы отдали предпочтение соединению со свободной границей в основном по трем причинам: а) оно проще других подвергается теоретическому анализу, б) в принципе позволяет изучить кинетику изменения э. д. с. во вре-

мени при осуществлении контакта, что важно для дальнейшего развития работы, в) это соединение определеннее, чем любое другое, позволяет стандартизовать и унифицировать условия измерений. Однако было еще неясно, каким же образом лучше осуществить это соединение. Следующие общие соображения были положены в основу решения этого вопроса.

Через некоторое время после начала воспроизведения контакта э. д. с. гальванического элемента меняется до определенного стабильного состояния. Несомненно, что это явление связано и с диффузионными процессами на образованной границе растворов.

Отсюда можно заключить, что чем больше при всех прочих равных условиях время стабилизации э. д. с. и чем больше разница между начальным значением э. д. с. и ее значением в стабильном состоянии, тем большее влияние на э. д. с. гальванического элемента оказывает выбранная конструкция жидкостного контакта. Гугенгейм [6] применил соединение, выполненное в капиллярной трубке. Испытание этого соединения на элементе, составленном из насыщенного каломельного и хлорсеребряного электродов в растворе 0,1 *m* HCl показало, что э. д. с. элемента устанавливается в течение приблизительно 6 ч, а разница между минимальным и максимальным значениями э. д. с. составляет 2,5 *mV*. Угловой коэффициент уравнения (1) для 25° С, полученный по данным измерений э. д. с. с водородным и хлорсеребряным электродами, по ряду буферных растворов был равен 58,8 *дж/к* вместо 59,156 *дж/к* теоретических. Лучшим оказалось соединение, выполненное в широкой трубке диаметром 10 мм. С этим соединением для тех же условий угловой коэффициент уравнения (1) был найден равным 59,2 *дж/к*, т. е. значительно ближе к теоретическому.

Время установления э. д. с. на элементе с водородным и хлорсеребряным электродами со всеми испытанными растворами составило около 30 *мин* и разница между начальным и конечным значениями э. д. с. — около 0,5 *mV*. Это соединение в дальнейшем и было принято в основу конструирования гальванической ячейки рН-метрической установки, для которой были сделаны две сменные такие ячейки. Общий вид первой модели показан на рис. 3. Эта модель предназначена для работы с водородным электродом в паре с каким-либо электродом сравнения. Ячейка с водородным электродом, имеющая гидравлический затвор и предохранительную ловушку для конденсата, соединена через вертикальную трубку (диаметр 10 мм) и трехходовой кран с ячейкой с электродом сравнения. Системы кранов и соединительные трубки выполнены таким образом, что обеспечивают продувку водородом как всей системы, так отдельно — растворов буферного (испытуемого) и хлористого калия. Для обеспечения равномерного слива жидкостей и постоянства установленных уровней погружения в раствор водородного электрода в системе выравнено все давление. Водород к этому электроду поступает через насытитель, который можно заполнить раствором через воронку или освободить через капиллярный сифон. На трубке, соединяющей резервуар с хлористым калием с краном, имеется отметка положения уровня раствора хлористого калия. Сначала в ячейку заливают отмеренную мерником порцию буферного (испытуемого) раствора. Затем, осторожно поворачивая кран, отмеренную уровнем порцию раствора хлористого калия переводят по соединительному капилляру в вертикальную трубку, причем на середине последней образуется свободная граница соприкосновения буферного раствора с раствором хлористого калия. Эту порцию можно удалить из вертикальной трубки, после чего свободное жидкостное соединение может быть образовано вновь. Из ячейки можно удалить всю порцию раствора и выполнить измерение при вновь образованном жидкостном контакте.

Для разрыва струи раствора хлористого калия и уравнивания давления в системе служит специальный фонарь.

Ячейка первой модели наиболее простая по конструкции и предназначена для установления и проверки потенциалов полуэлементов сравнения.

На рис. 4 показан общий вид измерительной ячейки второй модели. Эта модель в принципе повторяет первую модель, но несколько сложнее

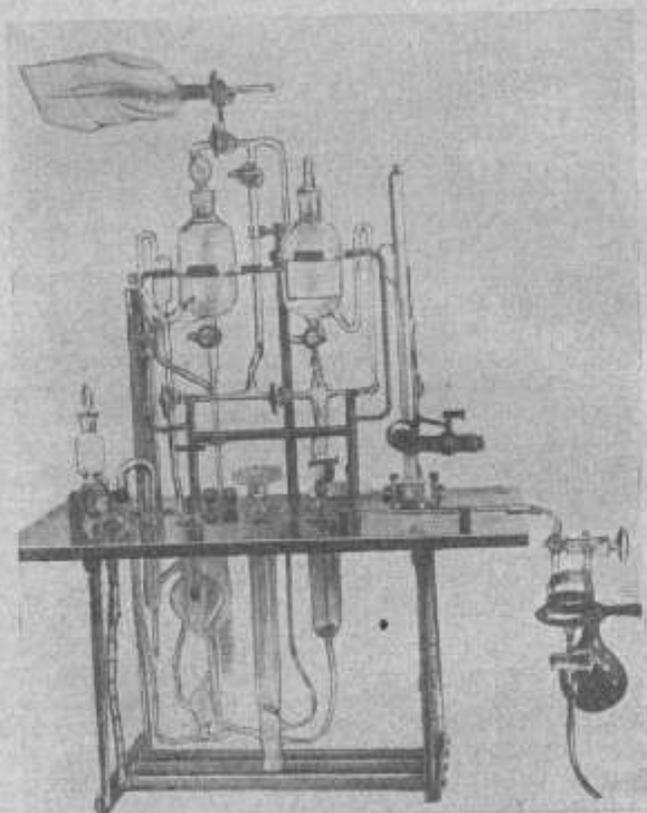


Рис. 3. Общий вид измерительной ячейки первой модели.

по конструкции. Она отличается от первой модели тем, что в ней имеются два крана, два водородных электрода и дополнительные ячейки для электродов сравнения. Одна ячейка предназначена для измерений в цепях с переносом при использовании испытуемого электрода с имеющимся в нем жидкостным контактом. Удалив контакт из второй ячейки и поместив в нее этот электрод, можно производить такие же измерения со стандартизованным контактом, который осуществляется в виде свободной границы двух жидкостей описанным выше способом. Изменение при такой замене измеренной э. д. с. характеризует качество жидкостного контакта, примененного в испытуемом электроде. Испытуемый электрод можно сравнить с образцовым электродом, потенциал которого установлен по ряду образцовых буферных растворов по ГОСТ 10171—62. Разница в значении э. д. с. характеризует качество испытуемого электрода. Статистиче-

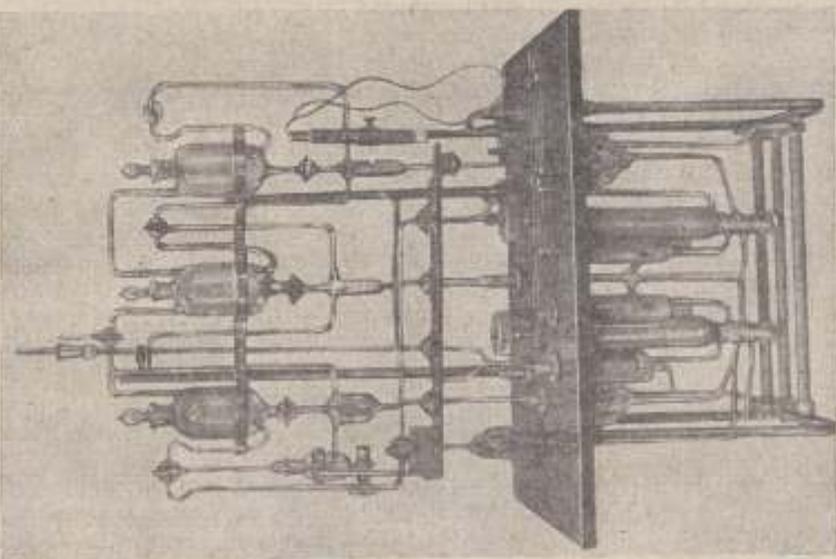


Рис. 4. Общий вид измерительной ячейки второй модели.

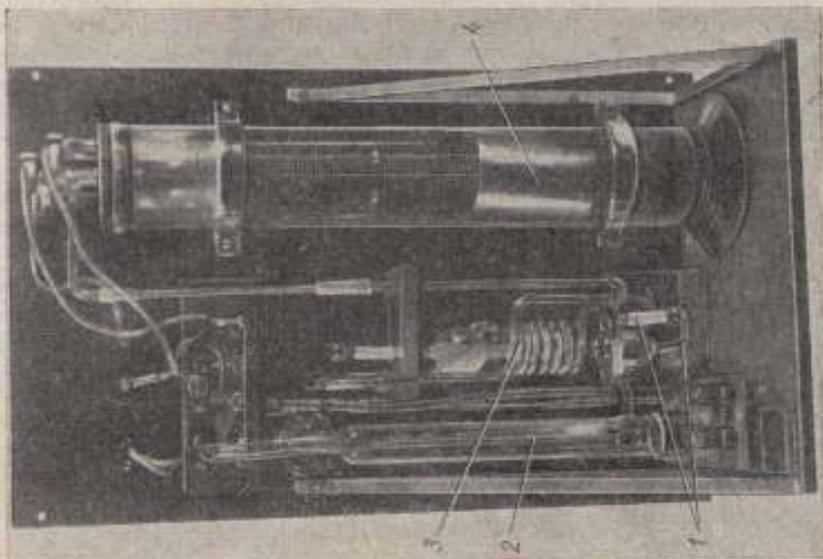


Рис. 5. Блок получения и очистки водорода.

ские данные подобных испытаний могут быть основой для определения допусков в характеристиках промышленных электродов при их стандартизации. Ячейку второй модели можно использовать для тех же целей, что и первой модели, и, кроме того, для сравнительной оценки и испытания жидкостных контактов рабочих электродов сравнения и проверки рабочих допусков этих электродов. Ее можно использовать и для более точных измерений рН в цепях с переносом с двумя водородными электродами.

Ячейки обеих моделей можно применять для измерений рН буферных растворов по прецизионным образцам этих растворов измерением э. д. с. с одним или с двумя водородными электродами. В последнем случае погрешности измерения едва ли превышают две-три тысячных рН.

На ячейках установлены сменные термометры с ценой деления $0,1^\circ\text{C}$, снабженные увеличительной лупой для отсчета показаний температуры и лампочкой для освещения шкалы.

Питается установка водородом от электролизера с никелевыми электродами и дополнительным катодом, заполненного 20%-ным раствором натронной или калийной щелочи. Общий вид блока для получения водорода показан на рис. 5. Из электролизера 4 водород поступает в щелочной очиститель 3 для очистки от следов CO_2 , а затем для очистки от кислорода — в лампу с платиновой нитью 2, нагреваемой током до темно-красного каления. Водородная коммуникация снабжена двумя ловушками 1 для конденсата и расположенным на лицевой стороне панели моностабом с ртутным или водяным затвором для создания в электролизере постоянного давления и сброса излишнего водорода. Питается электролизер через понижающий трансформатор, подаваемое на него напряжение регулируется регулятором РНО-2 и выпрямляется диодами ВГ-10-80, соединенными по мостовой схеме.

Для измерения э. д. с. применен потенциометр Р-307 с гальванометром и нормальным элементом II класса.

Испытания рН-метрической установки* показали следующие ее технические характеристики:

1) однородность температурного поля по объему термостатной ванны при 25°C составляет $0,005-0,01^\circ\text{C}$ и при 50° — около $0,05^\circ\text{C}$;

2) э. д. с. хлорсеребряного полуэлемента стабилизируется приблизительно через 30 мин после воспроизведения жидкостного соединения, причем разность между начальным и стабильным значениями э. д. с. составляет $\sim 0,5$ мВ;

3) максимальный разброс в стабильных значениях э. д. с. при заменах электролитического контакта не превышает $0,13$ мВ;

4) использованные в установке измерительные средства (потенциометр Р-307 с гальванометром) имеют запас точности выше требуемого.

ВЫВОДЫ

1. При рассмотрении вопросов стандартизации измерений рН в цепях с переносом, принятых в практической рН-метрии, определяется круг вопросов, связанных с регламентированием значений потенциалов полуэлементов или э. д. с. гальванических элементов и качества применяемых жидкостных контактов.

2. Для решения этих вопросов стандартизации создана рН-метрическая установка с необходимой метрологической характеристикой.

* Проведены Н. П. Барабановой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В. В., Коллеров Д. К., Скорик И. Л. Стандартизация шкалы рН. «Труды институтов Комитета», вып. 68 (128), М.—Л., Стандартгиз, 1963.
2. Коллеров Д. К., Кузнецова Н. В., Скорик И. Л. Хлорсеребряный полуэлемент и метод определения его стандартного потенциала в цепях без переноса. «Труды институтов Комитета», вып. 68 (128), М.—Л., Стандартгиз, 1963.
3. Александров В. В., Врублевская Л. В., Коллеров Д. К., Кузнецова Н. В., Скорик И. Л. Образцовые буферные растворы и их значение рН в промежутках температур 0—95° С. «Труды институтов Комитета», вып. 68 (128), М.—Л., Стандартгиз, 1963.
4. Bower V. E., Bates K. G. «The Journal of Research of the National Bureau of Standards», 1957, v. 59, p. 261.
5. Henderson P. Zeitschrift für Physikalische Chemie 1907, v. 59, S. 118; 1908, v. 63, S. 325.
6. Guggenheim E. A. «The Journal of the American Chemical Society», 1930, v. 52, p. 1315.

Статья поступила
24/V 1965 г.

**СТАНДАРТНАЯ Э. Д. С. ВОДОРОДНО-КАЛОМЕЛЬНОГО
ЭЛЕМЕНТА В ЦЕПЯХ С ПЕРЕНОСОМ С 3,5 н. РАСТВОРОМ
ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ ПРИ 25° С**

Каломельным электродом сравнения, введенным Оствальдом в 1890 г., в течение 20—30 лет широко пользовались как стандартным. После 1920 г. его стали применять реже, так как было установлено, что точнее воспроизводится потенциал хлорсеребряного электрода. Было также обнаружено, что потенциал каломельного электрода во многом зависит от способа его приготовления и что он чувствителен к механическим воздействиям.

В 1922 г. Джерке [1] провел первые надежные измерения с каломельным электродом и нашел, что значения определенной им э. д. с. зависели не от состава электролита, а от способа приготовления каломельной пасты.

В 1928 г. Рэндэл и Юнг [2], используя каломельный, хлорсеребряный и водородный электроды в цепях без переноса, установили зависимость потенциала каломельного электрода от присутствия растворенного кислорода и показали наличие ошибки во всех предыдущих измерениях.

С 1928 г. серьезных исследований с каломельным электродом не проводили, и только в 1942 г. Мюллер и Ройтер [3] подтвердили данные Рэндэла и Юнга: они измерили э. д. с. водородно-каломельного элемента, полностью исключив влияние растворенного кислорода.

В 1950 г. [4] и в 1951 г. [5] были опубликованы статьи Хилса и Ивеса, в которых подробно описана методика приготовления каломельного электрода и указано, что применяемые для измерений буферные соли следует тщательно очищать. Авторы установили, что для получения постоянного, хорошо воспроизводимого потенциала каломельного электрода необходимо соблюдать следующие условия:

1. Ртуть должна быть покрыта слоем каломельной пасты. Раствор, взятый в качестве электролита, должен иметь определенную концентрацию хлор-ионов, а проводником тока служить платиновая проволока, погруженная в ртуть. Нельзя допускать соприкосновения этой проволоки с раствором хлористого калия, так как это может привести к искажению потенциала каломельного электрода.

2. Из растворов, применяемых для измерений, должен быть удален кислород. Хранить электроды следует без доступа воздуха.

По данным авторов, ошибка измерений, обусловленная присутствием кислорода в растворе, может достигать 0,5 мв.

3. Электродный сосуд должен быть гидрофобным, чтобы исключить возможность образования пленки электролита между ртутью и стенками сосуда. Эта пленка несколько отличается по составу от всей массы раствора, так как вследствие действия капиллярных сил раствор проникает на значительную глубину между ртутью и стенкой сосуда и между ртутью и электролитом образуется довольно большая поверхность раздела. Это явление, по утверждению авторов, вызывает сдвиг потенциалов до 0,07 мв (особенно для кислых растворов).

Для придания стенкам сосуда гидрофобности их обрабатывают силиконовым маслом.

4. Слой каломельной пасты не должен быть густым и плотным, чтобы исключить проникновение кислорода и не препятствовать диффузии ионов хлора, которая способствует выравниванию концентрации.

Авторы утверждают, что достаточно иметь тонкий слой пасты и не следует предварительно насыщать раствор хлористого калия каломелью.

5. Каломель Hg_2Cl_2 , применяемая для приготовления каломельной пасты, не должна быть крупнозернистой (размер частиц 1—5 мкм).

Хилс и Ивес предложили применять либо свежесажденную каломель, либо готовить ее электролитически. Не допускается присутствие в каломели окиси ртути, которую можно распознать по желтоватому цвету. Сухую каломель авторы рекомендуют встряхивать в течение нескольких минут со ртутью. При этом на ртути образуется тонкая серая пленка. Эту пленку помещают в электродный сосуд на слой ртути, вытесняют из сосуда воздух (азотом или водородом) и приливают освобожденный от воздуха раствор соляной кислоты или хлористого калия. Сухое взаимодействие между ртутью и пастой авторы считают необходимым.

Авторы отмечают, что если соблюдать все перечисленные условия, то через несколько часов после начала измерений на каломельном электроде устанавливается постоянный потенциал, воспроизводимый с погрешностью до ± 10 мкв. Они утверждают также, что такой каломельный электрод более стабилен и надежен, чем хлорсеребряный.

Определив потенциал каломельного электрода в цепи без переноса с водородно-каломельным элементом, они установили, что при $25^\circ C$ считая на молярную концентрацию соляной кислоты, потенциал равен 0,26796, а считая на молярную концентрацию, 0,26781 абс. в.

Данные Хилса и Ивеса хорошо совпадают с данными Джерке, Мюллера и Ройтера, полученными несколько ранее, а также с данными Джибовского, полученными в 1958 г.

Эти авторы нашли следующие значения потенциала каломельного электрода (абс. в) при $25^\circ C$:

Джерке [1]	0,2679
Мюллер и Ройтер [3]	0,2680
Хилс и Ивес [4, 5]	0,25796
Джибовский [6]	0,26813

Хилс и Ивес несколько расширили представление о механизме возникновения потенциала каломельного электрода. Основываясь на работах Джонсона, Гвафорта и Силлена [7], они выдвигают предположение о присутствии на границе каломельная паста — ртуть ионов хлора Cl^- , хлорзакиси ртути Hg_2Cl^+ и хлорокиси ртути $HgCl^+$. Они допускают, что один или несколько этих ионов входят в равновесие со ртутью с помощью «посредника», состоящего из монослоя атомов хлора, ковалентно связанных с поверхностью ртути, и называют его «хлорортутью».

Большую исследовательскую работу по изучению каломельного электрода провел Джибовский [6]. Он определил потенциал каломельного электрода в ячейке безжидкостного соединения в интервале температур $0-60^\circ C$.

Метод приготовления электродов, растворов соляной кислоты и каломельной пасты не отличался от описанного в работах [4 и 5], но несколько измененная форма каломельного электрода позволяла сократить количество испытуемого раствора и ускорить получение точных показаний его потенциала, который устанавливался в течение 45 мин.

Учитывая большую чувствительность каломельного электрода к растворенному кислороду, автор предложил всю ячейку продувать водородом, освобожденным от кислорода. Для соединения двух электродов во время измерений был использован специальный кран. Электроды перед измерениями продували в течение 2 ч водородом.

Ртуть для приготовления каломельных электродов очищали, дистиллируя при пониженном давлении, и промывали раствором $\text{HNO}_3\text{—HgNO}_3$. Непосредственно перед приготовлением электрода ртуть очищали вторично, дистиллируя ее в полностью откачанном стеклянном дистилляторе, из которого предварительно вытесняли воздух, продувая азотом или водородом, освобожденным от кислорода.

Для 1 *m* раствора HCl автор определил потенциал каломельного электрода равным $0,26813 \pm 0,00005$ в. На основании экспериментального исследования, сравнения полученных результатов с расчетными и с данными других исследователей автор делает обоснованный вывод, что измерения с каломельными электродами в цепях без переноса в разбавленных растворах соляной кислоты дают значения э. д. с. не менее точные, чем при измерениях с хлорсеребряными электродами.

В работе [8] рекомендуется точные измерения рН с каломельным электродом проводить при 25°C . В этой работе вычислены температурные коэффициенты различных каломельных электродов по результатам измерения температурной зависимости э. д. с. цепи $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{ртн})}, \text{KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{ртн})}|\text{Hg}$ и установлена определенная зависимость потенциала от температуры для 0,1 н., 1 н. и насыщенного каломельных электродов.

При измерениях рН с помощью каломельного электрода обычно пользуются цепями с переносом и в значение определенной э. д. с. включают значение диффузионного потенциала E_d , возникающего на границе двух жидких фаз. Чтобы уменьшить его, в качестве соединительных используют растворы, подвижность анионов и катионов в которых одинакова. Таким требованиям удовлетворяют растворы химически чистых хлористого калия и азотнокислого аммония. На практике чаще применяют раствор химически чистого хлористого калия различной концентрации (0,1 н., 1 н. и насыщенный). В Советском Союзе в последнее время начали применять 3,5 н. раствор. Эти же растворы обычно применяют и при приготовлении каломельных электродов.

Использование раствора KCl (или NH_4NO_3) в качестве солевого моста не исключает полностью возникновение диффузионного потенциала на границе соприкосновения двух жидких фаз.

Изменение концентрации раствора хлористого калия от 0,1 н. до насыщенного оказывает большое влияние на значение потенциала каломельного электрода. По его значению, полученному Хилсом и Ивесом, были рассчитаны потенциалы насыщенного, 1 н. и 0,1 н. каломельных электродов при 25°C [9]: 0,26787 в для 1 *m*; 0,33357 для 0,1 н., 0,27966 для 1 н. и 0,24100 для насыщенного электродов.

Обычно применяют каломельные электроды с растворами хлористого калия высокой концентрации, особенно при измерениях в цепях с переносом.

Так как концентрация хлористого калия может изменяться, электроды с 0,1 н. раствором его менее пригодны для практических измерений рН. В настоящее время электрод с 3,5 н. раствором хлористого калия стали использовать несколько шире, так как при насыщенном растворе в ряде случаев появляются осложнения (забиваются кристаллами сифоны и отверстия и др.).

Конструкция и приготовление каломельного электрода

Целью настоящего исследования было создание образцового каломельного электрода сравнения и определение стандартной э. д. с. водородно-каломельного элемента в стандартизованной ячейке при 25° С.

Стандартную э. д. с. водородно-каломельного элемента определяли в цепях с переносом, используя рН-метрическую установку, описанную в настоящем сборнике.*

В качестве буферных были использованы растворы, значения рН которых установлены в цепях без переноса с применением водородно-хлор-серебряного элемента (табл. 1).

Таблица 1

Стандартный раствор	Концентрация, <i>m</i>	рН при 25° С
Тетраоксид калия	0,05	1,68
Кислый виннокислый калий	0,034 (насыщенный при 25° С)	3,56
Кислый фталевокислый калий	0,05	4,01
Однозамещенный фосфат калия + + двузамещенный фосфат натрия	0,025	} 6,86
Однозамещенный фосфат калия + + двузамещенный фосфат натрия	0,008695	
Тетраборнокислый натрий	0,03043	} 7,41
	0,01	

Все вещества, необходимые для приготовления буферных растворов, были очищены по методике, описанной в работе [10]. Растворы готовили на дважды перегнанной воде.

Выбор конструкции электрода

Для исследования были выбраны 3,5 н. каломельные электроды. Как уже указывалось, в последние годы они нашли довольно широкое применение.

При выборе конструкции образцового электрода было необходимо учитывать особенности установки, применяемой для измерения рН. Был выбран каломельный электрод, схема которого приведена на рисунке. В электрод впаина платиновая проволока длиной 25—30 мм и диаметром 0,5 мм таким образом, чтобы отрезок ее в 2—3 мм находился для контакта с ртутью в рабочей части сосуда. К другому концу платины приварена медная проволока, служащая проводником тока. Чтобы улучшить контакт с ртутью, платиновую проволочку внутри электрода амальгамировали электролитически в растворе закисной азотной ртути (HgNO₂), подкисленной несколькими каплями азотной кислоты.

Одним из основных требований, предъявляемых к электродным сосудам, используемым для приготовления каломельных электродов, является чистота. Сосуд заливали хромовой смесью на несколько часов, тщательно промывали сначала проточной, затем дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 110—120° С. Тщательно вымытый и высушенный сосуд, нагретый до 50—60° С, заправляли 1 %-ным раствором силиконового масла в многократно перегнанном четыреххлористом углероде (CCl₄). Через некоторое время раствор выливали, а сосуд выдерживали в течение нескольких часов при 165 ± 10° С. Затем его постепенно охлаждали до

* См. стр. 25.

60° С и, чтобы удалить избыток силикона, несколько раз промывали перегнанным CCl_4 . После такой обработки стеклянная поверхность становится гидрофобной.

Для приготовления каломельных электродов применяли специально очищенный хлористый калий [11], а ртуть для электрода, каломели и каломельной пасты тщательно очищали. Хилс и Ивес, а также Джировский рекомендуют двойную дистилляцию ртути. Изготовленные этими авторами электроды давали достаточно постоянный потенциал в течение длительного времени.

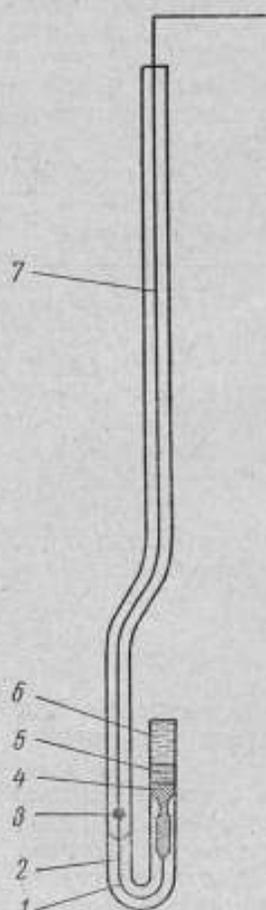
При очистке от механических примесей (если они есть) ртуть марки Р-1 пропускали через сухой фильтр с мелкими отверстиями, а при очистке от органических примесей промывали 3%-ным раствором бихромата калия (приготовленным на 15%-ной серной кислоте), взбалтывая ее в толстостенной воронке. Отделенную от промывного раствора и многократно (10—12 раз) промытую водой в той же воронке ртуть промывали 5%-ным раствором азотной кислоты, затем снова многократно водой и просушивали в фарфоровой чашке фильтровальной бумагой.

От более активных металлов ртуть очищали, промывая в специальной колонке с насадкой 5—10%-ным раствором закисной азотнокислой ртути, подкисленным азотной кислотой. В результате окислительно-восстановительной реакции металлы, имеющие более отрицательный, чем ртуть, потенциал, при этом переходят в раствор.

Затем ртуть промывали 5%-ным раствором азотной кислоты, многократно водой и сушили фильтровальной бумагой. Высушенную ртуть продували несколько часов водородом и хранили в специальном сосуде с притертой пробкой (в атмосфере водорода).

Каломель можно готовить химическим или электрохимическим методами. В данной работе использован химический метод: осаждение каломели крепкой соляной кислотой из раствора азотнокислой закиси ртути.

Для приготовления азотнокислой закиси ртути помещали в фарфоровую чашку 150 г очищенной металлической ртути и 150 г азотной кислоты удельного веса 1,185. Эту смесь периодически помешивали, поддерживая температуру 10—12° С. Через несколько дней ртуть растворялась. Затем смесь кристаллов азотнокислой закиси ртути и металлической ртути



Каломельный электрод.

1—остеклованная часть;
2—спай меди и платины;
3—медная проволока;
4—раствор хлористого калия; 5—каломельная паста; 6—ртуть; 7—платиновая проволока.

подогревали на водяной бане до полного растворения кристаллов. Раствор сливали, фильтровали и медленно охлаждали до 0° С. Выпавшие кристаллы отсасывали и промывали 2%-ным раствором азотной кислоты. Маточный раствор вместе с промывными водами и оставшейся ртутью упаривали на водяной бане до $\frac{1}{3}$ объема, фильтровали и проводили кристаллизацию, как указано выше.

50 г свежеприготовленной азотнокислой закиси ртути растворяли в 450 cm^3 бидистиллята, подкисленного 8 cm^3 азотной кислоты. Из полу-

ченного раствора осаждали каломель, прибавляя при постоянном помешивании по каплям концентрированную соляную кислоту до тех пор, пока не прекратится образование каломели. Выпавший осадок отстаивали в темноте, несколько раз декантировали, фильтровали через пористый фильтр и промывали водой до исчезновения ионов хлора в промывных водах (не должно появляться помутнение при добавлении азотнокислого серебра). Промытый осадок каломели высушивали в сушильном шкафу при 105—110° С и хранили в темноте в стеклянном сосуде с притертой пробкой.

Исследователи, работавшие с каломельным электродом, уделяли большое внимание способу приготовления ртутно-каломельной пасты.

Авторы работ [4] и [6] считают, что каломель должна быть мелко раздробленной (частицы 1—5 мкм), необходимым условием для получения электрода с воспроизводимым потенциалом является сухое взаимодействие между ртутью и пастой.

В более ранних работах [12—15] рекомендуется готовить влажную пасту. Глестон [12] считает, что следует применять не слишком раздробленную каломель, так как при высоком диспергировании увеличивается растворимость веществ, что оказывает влияние на значение потенциала электрода. Опробование того и другого способа приготовления ртутно-каломельной пасты показало, что при использовании сухой пасты получают более высокопроизводимые результаты и увеличивается длительность работы электродов (время, в течение которого потенциал электрода воспроизводится с требуемой точностью).

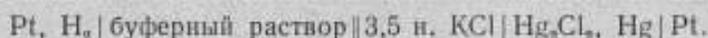
Была использована следующая методика приготовления ртутно-каломельной пасты. В сухую чистую пробирку с притертой пробкой, предварительно продутую водородом, помещали ~5 г очищенной ртути и ~1 г сухой каломели, растертой в агатовой ступке. Пробирку закрывали пробкой и тщательно встряхивали в течение 20—30 мин. При этом в пробирке образовывался мелкий «песочек», представляющий собою смесь $Hg-Hg_2Cl_2$, и оставалось некоторое количество ртути, покрытой серой пленкой. Хилс и Ивес использовали для приготовления каломельных электродов именно эту серую пленку. Так как электроды, приготовленные с пленкой, не давали воспроизводимого потенциала, в данной работе был использован «песочек».

Методика приготовления каломельных электродов заключалась в следующем. В сухой, обработанный силиконовым маслом сосуд с впаянной платиновой амальгамированной проволокой, продутый в течение 20—30 мин водородом, вносили пипеткой такое количество ртути, чтобы ее уровень был на 2—3 мм выше верхнего сужения сосуда. Запаянным стеклянным капилляром удаляли пузырьки газа между его стенками и ртутью. Затем на поверхность ртути накладывали ровный слой (2—3 мм) сухого «песочка», состоящего из ртути и каломели, и заливали 3,5 н. раствором хлористого калия, предварительно освобожденным от кислорода. Осторожно помешивая слой пасты стеклянным капилляром, вытесняли из нее пузырьки газа. При этом следили, чтобы поверхность раздела ртуть—паста не была нарушена и чтобы раствор хлористого калия не просочился к амальгамированной платиновой проволоке, контакт которой с раствором хлористого калия может привести к искажению потенциала каломельного электрода.

Приготовленный каломельный электрод помещали в 3,5 н. раствор хлористого калия, который в течение 2—3 ч продували водородом. Электрод хранили в сосуде с хлористым калием в атмосфере водорода.

Определение стандартной э. д. с. водородно-каломельного элемента

Стандартная э. д. с. была определена по данным измерения э. д. с. водородно-каломельного элемента в цепи с жидкостным соединением



Измеренные значения э. д. с. были приведены к нормальному давлению сухого водорода введением поправки

$$\Delta E = \frac{0,000198737}{2} \lg \frac{101324,72}{P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $P_{\text{атм}}$ — атмосферное давление, н/м²;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление водяных паров при данной температуре, н/м².

Для измерения э. д. с. были использованы шесть стандартных буферных растворов, перечисленных в табл. 1. Обработка данных измерений E по уравнению $E = (E^\circ + E_x^\circ) + (\theta + b) \text{pH}^*$ дает значения:

$A = E^\circ + E_x^\circ$ — стандартной э. д. с. водородно-каломельного элемента, мв;

B — углового коэффициента.

В значении $B = \theta + b$ находит отражение величина диффузионного потенциала, возникающего на границе соприкосновения двух жидких фаз.

Результаты измерений можно представить системой уравнений

$$y_1 = A + Bx_1$$

$$y_2 = A + Bx_2$$

$$\dots$$

$$y_n = A + Bx_n$$

где x — активность водородных ионов рН измеряемого буферного раствора;

y — измеренная э. д. с.

Предполагается, что значения y_i имеют погрешности измерения, а x_i являются точными результатами, или во всяком случае, погрешности в определении x_i меньше, чем в определении y_i . Для определения параметров прямой A и B можно использовать метод наименьших квадратов. Значения их определяли из уравнений [16]

$$A = \frac{\sum E \cdot \sum (\text{pH})^2 - \sum \text{pH} \cdot \sum (\text{pH} \cdot E)}{n \sum (\text{pH})^2 - (\sum \text{pH})^2},$$

$$B = \frac{n \sum (\text{pH} \cdot E) - \sum \text{pH} \cdot \sum E}{n \sum (\text{pH})^2 - (\sum \text{pH})^2},$$

где n — число измерений.

Было проведено 16 серий измерений на 6 буферных солях, т. е. всего 96 измерений, результаты которых даны в табл. 2.

Рассеяние значений E_i относительно прямой определяется выражением

$$S_0 = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(E_{\text{оп}} - E_{\text{расч}})^2}{n-2}},$$

где $E_{\text{оп}}$ — измеренная э. д. с.;

$E_{\text{расч}}$ — рассчитанное значение э. д. с.

* См. стр. 28.

Таблица 2

Серия измерений	При значении pH											
	1,68		3,96		4,01		6,86		7,41		9,18	
	$E_{оп}$	$E_{расч}$	$E_{оп}$	$E_{расч}$	$E_{оп}$	$E_{расч}$	$E_{оп}$	$E_{расч}$	$E_{оп}$	$E_{расч}$	$E_{оп}$	$E_{расч}$
1	348,37	348,99	460,95	460,49	487,82	487,18	656,04	656,21	688,68	688,83	793,69	793,81
2	28	349,09	461,20	52	83	19	655,87	10	65	70	40	61
3	33	349,06	460,93	46	89	13	656,87	02	62	62	35	51
4	44	349,05	86	51	93	19	656,16	17	34	78	70	72
5	43	349,02	98	44	54	11	655,98	02	44	62	38	52
6	38	348,95	461,06	44	53	13	655,88	16	62	77	73	75
7	24	349,01	17	45	65	13	656,04	07*	41	68	45	60
8	27	348,86	460,87	39	68	08	656,01	15	42	78	80	77
9	25	348,93	95	36	63	04	655,75	655,96	34	56	41	47
10	21	348,91	93	33	56	00	655,74	90	34	50	27	40
11	54	349,03	76	45	66	11	655,96	656,01	46	61	37	50
12	28	349,07	92	50	99	18	656,02	11	73	71	27	62
13	40	348,89	67	36	67	04	655,67	03	58	64	56	59
14	45	348,92	70	39	65	07	655,81	05	49	66	60	61
15	37	348,90	75	37	66	05	655,87	04	39	65	59	60
16	31	348,87	67	33	61	01	655,80	655,99	60	60	35	54

Стандартное отклонение для A и B определяли из соотношений

$$S_A = \sqrt{\frac{S_0^2 \sum (pH)^2}{n \sum (pH)^2 - (\sum pH)^2}}$$

$$S_B = \sqrt{\frac{S_0^2 n}{n \sum (pH)^2 - (\sum pH)^2}}$$

В табл. 3 приведены вычисленные значения A , B , S_0 , S_A и S_B для всех 16 серий измерений.

Таблица 3

Номер серии	Вычисленные значения, мв		Рассеяние значений E_i , мв	Стандартное отклонение, мв	
	потенциала каломельного электрода A	углового коэффициента B		S_A	S_B
1	249,35	59,310	0,52	0,50	0,083
2	52	269	64	61	102
3	50	260	59	56	094
4	44	290	56	53	089
5	45	267	47	45	075
6	31	307	49	47	078
7	42	279	61	58	097
8	20	322	52	50	083
9	36	271	56	54	089
10	34	266	56	54	089
11	47	263	41	39	065
12	49	273	63	60	100
13	28	293	46	44	073
14	31	292	43	41	068
15	29	293	47	45	075
16	26	290	46	44	073
Среднее	249,40	59,284	0,52	0,50	0,083

ВЫВОДЫ

На принятой измерительной ячейке* со свободным диффузионным слоем измерено значение стандартной э. д. с. водородно-каломельного элемента. В результате обработки 16 серий опытов (96 измерений) с электродами разного приготовления значение стандартной э. д. с. при 25° С определено равным 249,4 мв со стандартным отклонением 0,5 мв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gerke, «J. Chem. Soc.», v. 44, 1922, p. 1684.
2. Randall, Young, «J. Amer. Chem. Soc.», v. 49, 1923, p. 1435.
3. Müller F., Reuther H. «L. Electrochem.», v. 48, 1942, p. 220, v. 49, 1943, p. 176.
4. Hills, Ives. «Nature», v. 165, 1950, p. 530.
5. Hills, Ives. «J. Chem. Soc.», 1951, p. 305—323.
6. Grzybowski. «The Journal of Phys. Chem.», v. 62, 5, 1958, p. 550.
7. Jonson, Gvarfort, Sillen. «Acta Chem. Scand.», v. 1, 1947, p. 461.
8. Shateau H., Pouradier J., «CR Soc. Chim. Phys. in J. Chim physique Physico-Chim. biol.», v. 52, 1953, p. 358.
9. Швабе К. Основы техники измерения pH. М., ИЛ, 1962.
10. Александров В. В., Врублевская Л. В., Коллеров Д. К., Кузнецова Н. В., Скорик И. Л. Образцовые буферные растворы и их значение pH

* См. стр. 32.

в промежутке температур 0—95° С. «Труды институтов Комитета», вып. 68 (128). М.—Л., Стандартгиз, 1963.

11. Коллеров Д. К. Метрологические проблемы физико-химических измерений. «Труды институтов Комитета», вып. 68 (128), М.—Л., Стандартгиз, 1963.

12. Глестон С. Введение в электрохимию. М., ИЛ, 1951, стр. 308.

13. Мисловицер Е. Определение концентрации водородных ионов в жидкостях. М.—Л., Госхимиздат, 1930.

14. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. М.—Л., Госхимиздат, 1960.

15. Бродский А. И. Физическая химия, т. II. М.—Л., Госхимиздат, 1948.

16. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе. М.—Л., Физматгиз, 1960.

Статья поступила
15/V 1965 г.

ОПЫТ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ НОРМАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ 0,01 н. СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Нормальный элемент (н. э.) [1] как мера электродвижущей силы (э. д. с.) должен удовлетворять определенным требованиям воспроизводимости и постоянства ее во времени. Воспроизводимость обеспечивается чистотой химических веществ, применяемых для изготовления н. э., и тщательно соблюдаемыми правилами изготовления. Постоянство э. д. с. зависит не только от изготовления, но и от условий хранения и эксплуатации. Однако наблюдались случаи внезапного или постепенного понижения ее, хотя видимых предпосылок для этого обнаружено не было. Полагали, что причиной таких изменений э. д. с. в большинстве случаев был гидролиз деполяризатора — сульфата закиси ртути (Hg_2SO_4).

При изучении постоянства э. д. с. н. э. первостепенное значение имеет влияние гидролиза Hg_2SO_4 на начальную э. д. с. В научной литературе имеются противоречивые данные по этому вопросу.

Первым занялся изучением гидролиза Hg_2SO_4 Гюн [2]. Он нашел, что Hg_2SO_4 гидролизуется водой, образуя почти нерастворимую соль $Hg_2(OH)_2 \cdot Hg_2SO_4$ желто-зеленого цвета. Кокс [3], используя данные Гюн, на диаграмме правила фаз показал, что между средней солью и закисью ртути (Hg_2O) может находиться только одна основная соль. Хюллет [4] установил уравнение реакции гидролиза Hg_2SO_4 . Вайнел [5] привел уравнение гидролиза Hg_2SO_4 с образованием основной соли состава $Hg_2OHg_2SO_4$. Смит [6] указал на то, что э. д. с. элементов, содержащих только гидролизованную соль, на 0,02 в ниже э. д. с. элементов с обычным деполяризатором. Восбург и Эльмор [7] изучали свойства нейтральных элементов, приготовленных с деполяризатором, промытым перед приготовлением элементов водой или разбавленным раствором соды. В первом случае начальная э. д. с. элементов была высокой, во втором — низкой; для всех элементов значение э. д. с. уменьшилось в течение опыта. Хагер и Хюллет [8] изготовили элементы с гидролизованной Hg_2SO_4 , э. д. с. которых была меньше э. д. с. обычных н. э. и быстро уменьшалась с течением времени. Они нашли, что э. д. с. н. э., изготовленных с деполяризатором из смеси средней и основной солей сульфата закиси ртути, всегда имела высокое начальное значение, за которым следовало понижение. Hg_2SO_4 , частично гидролизованная перемешиванием определенных количеств соли и воды, оказывала гораздо большее влияние на э. д. с., чем в случае деполяризатора, приготовленного механическим смешением основной и средней соли. На основании этих опытов Хагер и Хюллетт предположили, что основная соль, возникающая при гидролизе Hg_2SO_4 , образует кристаллическую структуру средней соли, располагаясь на ее поверхности.

Для ослабления гидролиза деполяризатора в электролит н. э. добавляют серную кислоту, а изготовленные с добавлением кислоты н. э. называют кислыми. Изучению кислых н. э. посвящено большое количество работ иностранных авторов.

При детальном изучении во ВНИИМ [9] кислых н. э. с концентрациями в электролите 0,02–0,10 н. H_2SO_4 было установлено оптимальное значение ее, равное 0,03 н. Такая концентрация применяется в настоящее время для изготовления электролита н. э., предназначенных для пополнения эталонов и образцовых мер э. д. с. Концентрация 0,03 н. значительно превосходит равновесную концентрацию $0,0025 \text{ н.} \pm 0,0035^*$ [10], образующуюся в электролите насыщенных «нейтральных» н. э. Если учитывать и другие факторы, влияющие на э. д. с. н. э., — главным образом взаимодействие серной кислоты в электролите с амальгамой кадмия [11] и с поверхностью стеклянных оболочек [12], то в электролите следует применять H_2SO_4 в концентрации, значительно превосходящей равновесную. Винцент указывал [13] на возможность применения н. э. с концентрацией H_2SO_4 в электролите от 0,01 до 0,1 н. в зависимости от типа элемента, материалов, в особенности стекла и пробок, и от качества изготовления. Наилучшей стабильности э. д. с. следует ожидать при минимальной растворимости деполаризатора Hg_2SO_4 [14], поэтому позже были рекомендованы концентрации 0,03–0,06 н. [15]. Однако, чем выше концентрация H_2SO_4 в электролите, тем энергичнее взаимодействие с поверхностью амальгамы кадмия. Это приводит к образованию газообразного водорода в отрицательной ветви н. э. и, в конечном итоге, может вызвать образование газовой прослойки [9]. В настоящее время некоторые лаборатории предпочитают меньшие концентрации H_2SO_4 , так как н. э. с меньшей кислотностью обнаруживают большее постоянство э. д. с., например, в НБЭ применяют н. э. с концентрацией H_2SO_4 в электролите 0,025–0,035 н. [16]. В лаборатории Физико-технического института ФРГ [17] применяют н. э. со значением рН электролита $1,8 \pm 0,2$; там же изготовлены и изучаются экспериментальные н. э. со значением рН электролита $\sim 2,5$. Электротехническая лаборатория Японии [18] и Центральная лаборатория Франции [19] применяют электролит с концентрацией H_2SO_4 0,05 н. Тщательные сравнения в НБЭ [11] показали, что даже при самых лучших условиях происходит незначительное колебание э. д. с. н. э. и значение ее может изменяться со временем приблизительно на 2 мкв в год. По мнению Улиха, такое колебание э. д. с. зависит от разных причин, главным образом от изменения поляризации на поверхности амальгамного электрода под действием местных токов. Поверхность какой-либо амальгамы он рассматривал как сеть накоротко замкнутых анодов и катодов, составляющих элементы местного действия. Электрический ток, создаваемый этими элементами, определяется скоростью разрядки водородных ионов на поверхности амальгамы. Из изложенного следует, что чем меньше концентрация кислоты в электролите, тем меньше концентрация разряжающихся ионов водорода на поверхности амальгамы и плотность тока поляризации. Поэтому целесообразно применять н. э. с возможно меньшей концентрацией серной кислоты в электролите.

Представляло интерес выяснить влияние гидролиза деполаризатора на начальную э. д. с. и на последующее ее непостоянство и найти минимальную концентрацию серной кислоты в электролите, которая была бы достаточной для противодействия гидролизу Hg_2SO_4 и других вредных факторов. Для решения этой задачи были изготовлены экспериментальные н. э. с гидролизированным деполаризатором с «нейтральным» электролитом и с концентрациями серной кислоты в электролите 0,01 и 0,05 н. Кроме экспериментальных н. э., были изготовлены контрольные элементы с концентрацией H_2SO_4 в электролите 0,01 н.

* Насыщенный раствор сульфата кадмия ($CdSO_4 \cdot \frac{2}{3}H_2O$) имеет кислую реакцию, рН такого раствора равен 3,5, что соответствует концентрации серной кислоты $\sim 0,0004$ н. [10].

Изготовление и изучение экспериментальных н. э.

Для приготовления ингредиентов н. э. применены следующие исходные вещества: а) вода дистиллированная с удельным электрическим сопротивлением не менее $1 \cdot 10^{-4}$ см/м, б) ртуть марки Р₂ (ГОСТ 4658—49), в) сульфат кадмия, химически чистый (ГОСТ 4456—56), г) кадмий марки КдО (ГОСТ 1467—58), очищенный электролизом или фракционной дистилляцией в вакууме, д) серная кислота, химически чистая (ГОСТ 4204—48).

Ингредиенты и н. э. изготовлены по методике, принятой во ВНИИМ.

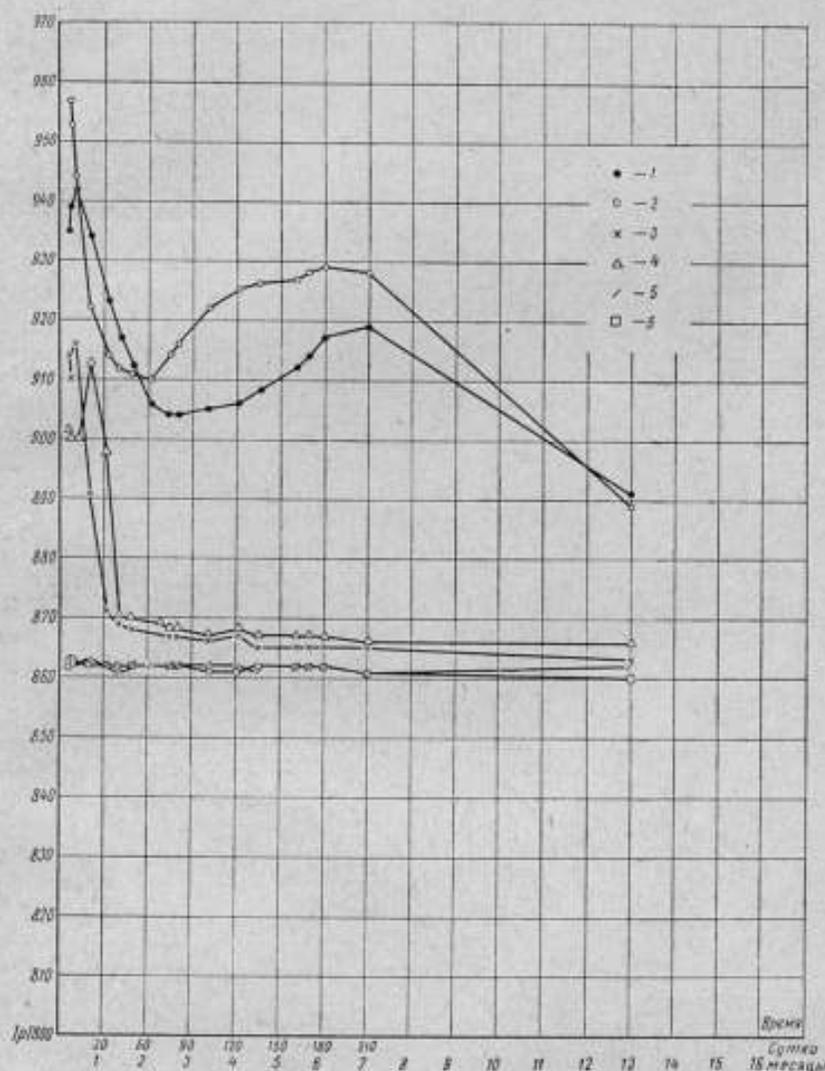
Электролит — насыщенный раствор сульфата кадмия — приготовляли растворением в дистиллированной воде до насыщения кристаллов $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ [21] при комнатной температуре. Всего было приготовлено три раствора электролита: нейтральный, без добавления серной кислоты, и содержащие серную кислоту в концентрациях 0,01 н. и 0,05 н. Hg_2SO_4 получали электрохимическим окислением ртути в присутствии серной кислоты (1 : 6) при плотности тока 2,0 а на 0,01 м².

Десять н. э. были изготовлены с гидролизованым деполяризатором, приготовленным промыванием Hg_2SO_4 дистиллированной водой в воронке из пористого стекла № 2 до появления желто-зеленой окраски. Для н. э., изготовленных в 1955 г. Hg_2SO_4 промывали дистиллированной водой 3 ч, для изготовленных в 1961 г. — 30 мин. После промывания водой отдельные порции Hg_2SO_4 были промыты нейтральным электролитом или электролитом с концентрацией H_2SO_4 0,01 н. или 0,05 н. В случае промывания нейтральным электролитом цвет Hg_2SO_4 оставался желто-зеленым (1955 г.) или серым (1961 г.), что объясняется большей степенью гидролиза Hg_2SO_4 в первом случае. Цвет гидролизованной соли, промытой электролитом с 0,01 н. H_2SO_4 , остался желто-зеленым, а цвет соли, промытой электролитом с концентрацией 0,05 н., изменился на светло-серый. Изготовленные н. э. были помещены в ванны, которые находились в термостатированном помещении, где с помощью терморегулятора поддерживали постоянную температуру $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ (за исключением летних месяцев, когда температура могла подниматься до 22°C). Колебания температуры в течение суток не превышали $\pm 0,1$ град. Температуру в ванне измеряли с точностью до 0,005 град двумя термометрами, находившимися в разных ее концах. Значения э. д. с., изготовленных в 1955 г. н. э., были измерены в течение первых 13 месяцев после изготовления на компенсаторе фирмы Вольф (чувствительность $1 \cdot 10^{-6}$ в). Все последующие измерения их и измерения э. д. с. н. э., изготовленных в 1959—1963 гг., были проведены на компараторе КНЭ-56 (чувствительность компенсационной установки $1 \cdot 10^{-7}$ в). Средние значения э. д. с., вычисленные из данных измерений, полученных на компараторе КНЭ-56, были округлены до $1 \cdot 10^{-6}$ в. Сопротивление н. э. определяли на постоянном токе на установке УНЭ-55 с погрешностью измерения около 50 ом. Значения э. д. с. н. э. при температурах, отличных от 20°C , вычислены по международной формуле [11].

На рисунке приведены кривые изменения значений э. д. с. шести элементов в течение первых 13 месяцев после изготовления. В табл. 1 даны в сокращенном виде результаты измерений э. д. с. экспериментальных н. э. в течение нескольких лет их изучения. Из этих данных следует, что значения э. д. с. н. э. № 52 и 53, изготовленных с гидролизованым деполяризатором и нейтральным электролитом, были непостоянны в течение первых четырех лет изучения: для этих н. э. наблюдалось высокое начальное значение э. д. с. — в среднем через 3 месяца после изготовления 1,01912 в и за первые 4 года изучения она уменьшилась в среднем на

744 мкв. За пятый год изучения значение э. д. с. уменьшилось в среднем на 14 мкв. Для четырех н. э., изготовленных в 1961 г., значение э. д. с. уменьшилось в среднем за 2 года 2 месяца: для н. э. № 6307, 6310 на 12 мкв, для н. э. № 6308, 6309 на 60 мкв. Такое различие в изменении э. д. с.

з д. с.



Изменение э. д. с. нормальных элементов с гидролизанным деполаризатором: 1 — н. э. № 52, 2 — н. э. № 53 с нейтральным электролитом, 3 — н. э. № 55, 4 — н. э. № 60 с электролитом, содержащим 0,01 н. H_2SO_4 ; с негидролизанным деполаризатором, 5 — н. э. № 56, 6 — н. э. № 57 с электролитом, содержащим 0,01 н. H_2SO_4 .

этих элементов можно объяснить, по-видимому, различной степенью гидролиза Hg_2SO_4 вследствие его неоднородности как результат недостаточного перемешивания во время изготовления н. э. Для н. э. № 52 и 53 наблюдалось в 10 раз большее изменение значения э. д. с. по сравнению с э. д. с. н. э. № 6308 и 6309, что можно объяснить большей степенью ги-

Таблица 2

Номер н. э.	Значение э. д. с. (ε) при 20° С после изготовления		Среднее изменение значения э. д. с. (мкв)				R _{ин} *
	через 4,5 мес.	через 33 мес.	за весь период		за первые два года		
			за 1 мес.	за 1 год	за 1 мес.	за 1 год	
6169	1,018664	1,018647	0,6	3,1	1,3	5,6	450
6170	670	647	0,9	5,2	1,5	8,4	350

* R_{ин} — электрическое сопротивление, измеренное на постоянном токе.

в ступке из яшмы до получения однородного, мягкого на ощупь порошка. Постоянство э. д. с. этих н. э. с периодом вызревания 4,5 месяца изучали в течение 53 месяцев. В табл. 2 приведены в сокращенном виде результаты изучения этих н. э. № 6169 и 6170 на основании теории старения [22] и принятой во ВНИИМ методики аттестации могли бы быть аттестованы как меры образцовые 2-го разряда или как рабочие. Это свидетельствует об удовлетворительном постоянстве значений э. д. с. элементов, несмотря на добавленное к деполяризатору порошкообразное стекло.

Таким образом, добавка к деполяризатору 0,1 г измельченного стекла, имеющего значительно большую поверхность по сравнению с внутренней поверхностью оболочки н. э., не оказала существенного влияния на постоянство э. д. с. н. э., а концентрация 0,01 н. H₂SO₄ в электролите оказалась достаточной для нейтрализации щелочей и оснований, выщелачиваемых с поверхности частичек размельченного стекла и стеклянной оболочки [12]*.

Изменение э. д. с. н. э. в зависимости от изменения концентрации серной кислоты в электролите

Уменьшение концентрации H₂SO₄ в электролите н. э. происходит главным образом за счет растворения кадмия из амальгамы [11] и взаимодействия H₂SO₄ со щелочами и основаниями, выщелачиваемыми с поверхности стеклянных оболочек. Представляло интерес вычислить среднее изменение значения э. д. с. за год для н. э. с концентрацией H₂SO₄ в электролите, близкой к 0,01 н. С этой целью были исследованы н. э. № 2791 и 2793, изготовленные В. В. Мюллер в 1938 г. в лаборатории нормальных элементов с исходной концентрацией H₂SO₄ в электролите 0,0089 н. В 1956 г. (через 18 лет и 8 месяцев после изготовления) эти н. э. были вскрыты и значения рН их электролитов были измерены [10]. Концентрации H₂SO₄ были вычислены с учетом среднего коэффициента активности иона водорода и оказались соответственно равными 0,0037 н. и 0,0038 н., в среднем 0,0038 н. Концентрация кислоты в электролите этих элементов в течение указанного срока постепенно уменьшалась, а э. д. с. E возрастала пропорционально уменьшению кислотности. В соответствии с предложенной Обата [23] формулой изменение значения э. д. с. (в мкв) равно

$$\Delta E = -855 n, \quad (1)$$

где n — нормальность серной кислоты в электролите насыщенного н. э. Если формулу (1) применить для н. э. № 2791 и 2793 с учетом указанного изменения концентрации серной кислоты, то разность конечного E₂

* Механизм реакции нейтрализации заключается в обмене металлических ионов с поверхностью стекла с ионами водорода из раствора электролита.

Таблица 9

Дата изготовления н. э.	Количество н. э.	Номера н. э.	Период измерения, мес.	Средние значения э. д. с. при 20°С, в		Среднее изменение значений э. д. с. за весь период изучения, мкв		Среднее значение $R_{\text{н.э.}}$
				по количеству образцов	по количеству	за 1 мес.	за 1 год	
4/VII 1961	7	6299, 6300, 6302—6306, 6442—6444, 6446—6450, 6477—6481, 6483—6490	2,5—4	1,018624	1,018622	0,6	1,6	400
27/VIII 1962	8		3,5—4	1,018618	1,018619	1,0	2,5	400
1/VI 1963	13		3,5	1,018615	1,018611	0,8	2,1	350

и начального E_1 значений э. д. с. этих элементов равна разности изменений значений э. д. с.

$$E_2 - E_1 = \Delta E_2 - \Delta E_1, \quad (2)$$

а из формулы (1)

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 = -855 (n_2 - n_1), \quad (3)$$

откуда

$$E_2 - E_1 = -855 (n_2 - n_1). \quad (4)$$

Подставляя в формулу (4) найденные значения, получили изменение E за 18 лет и 8 месяцев:

$$E_2 - E_1 = -855 (0,0038 - 0,0089),$$

$$E_2 - E_1 = 4,36 \text{ мкв.}$$

Среднее изменение э. д. с. за год для этих элементов за счет уменьшения концентрации H_2SO_4 в электролите равно 0,24 мкв.

Таким образом, исследование 16 экспериментальных н. э. позволило сделать вывод о возможности применения н. э. с концентрацией 0,01 н. H_2SO_4 в электролите в качестве мер э. д. с. Для более детального изучения свойств таких элементов были изготовлены 27 н. э. в виде трех независимых групп.

Изготовление и исследование н. э. с концентрацией 0,01 н. в электролите для пополнения эталонных и образцовых мер э. д. с.

Ингредиенты н. э. были изготовлены методом, аналогичным описанному выше. Кадмий металлический очищали фракционной дистилляцией в вакууме, 10%-ную амальгаму приготавливали тепловым методом. После изготовления н. э. хранили в термостатированном помещении (аналогично описанному выше). Значение э. д. с. было определено на компараторе КНЭ-56, а сопротивление н. э. — на постоянном токе с помощью установки УНЭ-55. В табл. 3 даны (очень сокращенно) характеристики этих элементов за весь период изучения, при внешнем осмотре которых дефектов не обнаружено. Для н. э., изготовленных 4 июля 1961 г., среднее изменение значений э. д. с. группы н. э. за весь изученный период составляло за месяц 0,4÷0,8 мкв, а за год — 1,0÷2,6 мкв. Электрическое сопротивление в среднем равнялось 400 ом. Полученные результаты измерений и внешнего осмотра дают возможность рекомендовать эти н. э. в качестве эталонных.

Для группы н. э., изготовленных 27 августа 1962 г., среднее изменение значений э. д. с. за месяц не превышало для большинства н. э. 1,5 мкв, а за год — 3 мкв. На основании полученных результатов и данных внешнего осмотра и ввиду потребности лаборатории в образцовых мерах большинство н. э. были аттестованы как образцовые меры 1-го разряда.

Изготовленные 1 июня 1963 г. н. э. в связи с небольшим «возрастом» в настоящее время можно использовать как образцовые меры 1—2-го разрядов.

Следовательно, изучение трех групп н. э. с концентрацией H_2SO_4 в электролите 0,01 н., изготовленных в разное время, показало, что эти н. э. можно использовать в качестве эталонных и образцовых мер э. д. с.

Сравнение кристаллической структуры гидролизованного и негидролизованного сульфатов закиси ртути [24]

Для гидролизованной и негидролизованной Hg_2SO_4 показатель преломления был определен методом подбора иммерсионных жидкостей в поляризованном свете с помощью поляризационного микроскопа. Как для одной, так и для другой соли показатель преломления найден одинаковым — слегка превышающим 1,81 ($n \geq 1,81$). Это указывает, что как гидролизованная, так и негидролизованная соль имеют одну и ту же кристаллическую структуру.

Для определения показателя преломления веществ, имеющих $n > 1,81$, готовят специальные сплавы, что значительно уменьшает точность определения. В случае приготовления подобных сплавов с сульфатом закиси ртути может произойти окисление и разложение ртутных солей под действием кислорода воздуха и нагревания. Поэтому пришлось ограничиться определением n указанным выше способом. Таким образом, можно согласиться с предположением Хьюлетта о том, что гидролизованная соль располагается в виде пленки на поверхности кристаллов средней соли. Такая пленка приводит к уменьшению растворимости деполаризатора (основная соль значительно меньше растворяется, чем средняя соль [25]) и к непостоянству значений э. д. с. н. э.

ВЫВОДЫ

1. Повышение степени гидролиза деполаризатора Hg_2SO_4 промыванием дистиллированной водой в течение 0,5—3 ч приводило к ненормально высоким и неустойчивым (постепенно уменьшающимся) значениям э. д. с. изготовленных из него нормальных элементов. Чем продолжительнее было промывание деполаризатора водой, тем большее изменение э. д. с. оно вызывало.

2. 0,01 н. концентрация серной кислоты в электролите смещает гидролитическое равновесие в сторону образования негидролизованной соли. Эта концентрация оказалась вполне достаточной как для ослабления гидролиза деполаризатора, так и для нейтрализации щелочей и оснований, выщелачиваемых из стеклянной оболочки н. э.

3. Изучение трех групп н. э., изготовленных с 0,01 н. серной кислотой в электролите в разное время, показало, что данные н. э. по их абсолютному значению и средним изменениям значений э. д. с. можно использовать в качестве эталонных и образцовых мер э. д. с. Теоретически следует ожидать более продолжительного срока службы таких н. э. и меньшего непостоянства э. д. с. по сравнению с н. э., изготовленными с более высокой концентрацией серной кислоты в электролите.

4. У н. э. с 0,5 н. концентрацией серной кислоты в электролите не обнаружено каких-либо преимуществ по сравнению с н. э., содержащими в электролите 0,01 н. серную кислоту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колосов А. К. Международный нормальный элемент Вестона. «Временник Главной палаты мер и весов», вып. 3 (15), 1929.
2. Gouy M. *Compt. Rend.*, 1900, v. 130, Paris, p. 1399.
3. Cox A. «*Zeitschrift für Anorg. Chem.*», 1900, Bd. 40, S. 170.
4. Hullet G. A. «*Phys. Rev.*», 1908, v. 27.
5. Vinal G. W. *Primary batteries.*, New York, 1950.
6. Smith F. E. «*Dictionary of Appl. Phys.*», 1922, v. 2, p. 267.
7. Vorsburgh W. C. a. Elmore K. L. «*J. Am. Chem. Soc.*», 1931, v. 53, № 8, p. 2819.
8. Hager O. B. a. Hullet G. A. «*The J. of Phys. Chem.*», 1932, v. 36, № 7, p. 2098.
9. Мюллер В. В. Нормальные элементы Вестона с свободной серной кислотой в электролите. «Труды ВНИИМ», вып. 16 (32), М.—Л., Стандартгиз, 1938.
10. Глаголева Е. П. Исследование гидролиза деполаризатора в насыщенных нормальных элементах. «Труды ВНИИМ», вып. 34 (94), М.—Л., Стандартгиз, 1958.
11. Uhlig H. «*J. Electrochem. Soc.*», 1953, v. 100, p. 173.
12. Vinal G. W. a. Howard M. L. «*J. Res. NBS.*», 1933, v. 11, p. 255.
13. Vincent G. D. IRE, Transactions on instrumentation, 1958, August, p. 221.
14. Craign, Vinal G. W., Vinal F. E. «*J. of. Res. of the Nat. B. of St.*», 1936, v. 17, № 5.
15. Brickwedge L. H. *Comptes Rendus de la Quatorzième conférence de L'Union International de Chemie Pure et Appliquée*, 1947, London, July, p. 105.
16. Hamer W. J. a. Law C. A. Preparation of Weston Saturated Standard Cells at the National Bureau of Standards.
17. Reflexions sur le document № 4 de la Session 1963 du Comité Consultatif d'Electricité: «*Considerations sur les conditions de Stabilité optimale des éléments Weston, saturés.*»
18. Ichibashi J. a. Ishizaki F. Res. of the Electrotechnical Laboratory № 318 1931 September, Tokyo.
19. Herow R. et Thi bault M. Comité consultatif d'électricité 10-è Session, 1963, Paris, 19.
20. Колосов А. К. Опыт установления спецификации для международных нормальных элементов Вестона. ВНИИ метрологии и стандартизации, Сб. статей № 137. М.—Л., изд. «Стандартизация и рационализация», 1934.
21. Vinal G. W. a. Brickwedge L. H. «*J. of Res. NB. of St.*», 1941, v. 26, № 5.
22. Мюллер В. В. Естественное старение нормальных элементов. «Труды института Комитета», вып. 39 (99), М.—Л., Стандартгиз, 1960.
23. Obata I. «*Proc. Phys. Math. Soc. (Japan)*, ser. 3, v. 2, April 1920, p. 233.
24. Elliott R. B. a. Hullett G. A. «*J. of Phys. Chem.*», 1932, v. 36, № 7.
25. Hullett G. A. «*Zeitschr. für Phys. Chem.*», 1904, Bd. 49.

РАСЧЕТ И АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕДИСПЕРСИОННОГО ИНФРАКРАСНОГО АНАЛИЗАТОРА

Все многоатомные газы и органические жидкости имеют ярко выраженные спектры поглощения в инфракрасном (ИК) диапазоне длин волн. Этим объясняется широкое применение спектральных приборов различных моделей в промышленной и лабораторной практике.

Особое место среди инфракрасных анализаторов занимают приборы, в которых узкая полоса ИК-радиации вырезается интерференционным фильтром, а в качестве приемника использованы фотосопротивления. В этих приборах высокая степень спектрального разрешения, обеспечиваемая фильтром, сочетается с высокой чувствительностью фотосопротивления, что дает возможность обнаружить очень малые количества анализируемых веществ.

Рассмотрим статические характеристики анализатора для определения малых концентраций газов (от микроконцентраций до таких, которым соответствует эквивалентная толщина слоя газа $U_{\text{макс}}$, равная произведению концентрации поглощающего газа на действительную толщину слоя смеси газов):

$$U_{\text{макс}} \approx \frac{16,8\delta\Delta\nu}{\alpha p V m \Delta\nu_{\phi}} \quad (1)$$

- Здесь δ — полуширина вращательных линий полосы поглощения;
 α — интегральная интенсивность соответствующей полосы поглощения;
 p — постоянная (в большинстве случаев $p = 1$);
 $\Delta\nu$ — полоса поглощения анализируемого газа;
 $\Delta\nu_{\phi}$ — полоса пропускания интерференционного фильтра;

$$m = \frac{Bhc}{kT},$$

- где B — вращательная постоянная молекулы;
 h — постоянная Планка;
 c — скорость света;
 k — постоянная Больцмана;
 T — абсолютная температура газа.

Принципиальная и структурная схемы прибора показаны на рис. 1. Поток инфракрасного излучения от неселективного источника 1 проходит через интерференционный фильтр 2, который вырезает узкую полосу частот, соответствующую интенсивному поглощению ИК-излучения молекулами анализируемого газа. Зеркальный обтюратор 3 используется

в качестве коммутатора потоков излучения, благодаря которому фотосопротивление *б* попеременно воспринимает потоки ИК-излучения рабочей *4* и сравнительной *7* камер. Камера *7* заполняется газом, не поглощающим ИК-излучение.

Если в рабочей камере нет газа, то фотосопротивление будет освещено постоянным потоком, которому соответствует постоянное напряжение на фотосопротивлении, не усиливается усилителем переменного тока.

При появлении газа в рабочей камере в цепи фотосопротивления возникает переменный сигнал, который после усиления приводит в движение реверсивный двигатель, связанный с заслонкой, приводящий к разбалансу сигналов. Перемещение компенсирующей заслонки может быть проградуировано в единицах концентрации анализируемого газа.

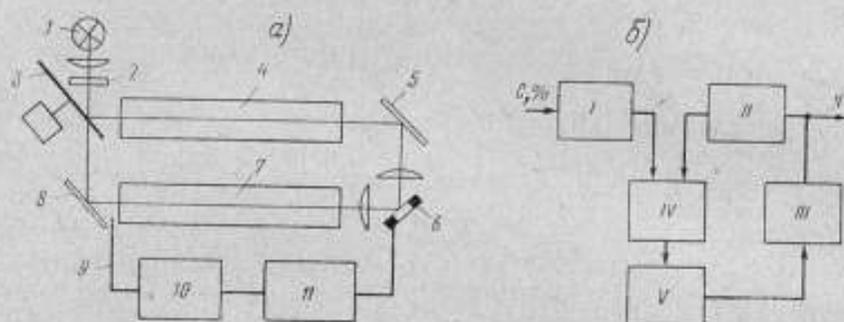


Рис. 1. Принципиальная (а) и структурная (б) схемы инфракрасного анализатора.

а) 1 — источник излучения; 2 — фильтр; 3 — обтюратор; 4 и 7 — рабочая и сравнительная камеры; 5 и 8 — зеркала; 6 — фотосопротивление; 9 — компенсирующая заслонка; 10 — реверсивный двигатель; 11 — усилитель;
 б) I — рабочая камера; II — сравнительная камера; III — реверсивный двигатель; IV — фотосопротивление; V — усилитель.

Исследование статических характеристик газоанализатора следует начинать с изучения звеньев его структурной схемы и в первую очередь с анализа поглощения газом ИК-радиации в рабочей камере.

Закономерности поглощения ИК-радиации для двухатомных линейных несимметричных молекул исследовал П. И. Бреслер [1, 2].

Полный поток излучения, вырезаемый интерференционным фильтром, приближенно можно считать равным

$$\Phi = I_{\nu_0} \beta \Delta \nu_{\phi} \quad (2)$$

Тогда поток излучения после прохождения через рабочую камеру, содержащую анализируемый и какой-то мешающий газ, полоса поглощения которого частично перекрывается полосой поглощения анализируемого газа, будет равен

$$\Phi_p = I_{\nu_0} \beta \Delta \nu_{\phi} - I_{\nu_0} \beta \alpha C l \frac{\Delta \nu_{\phi}}{\Delta \nu} - I_{\nu_0} \beta \alpha_m C_m l q \frac{\Delta \nu_{\phi}}{\Delta \nu_m}, \quad (3)$$

где I_{ν_0} — интенсивность источника излучения при частоте центра полосы поглощения анализируемого газа;

β — коэффициент пропускания интерференционного фильтра, который для простоты примем постоянным для всей полосы $\Delta \nu_{\phi}$ пропускания интерференционного фильтра;

α, α_m — интегральная интенсивность полосы поглощения анализируемого и мешающего газов соответственно;

$\Delta \nu_m$ — полоса поглощения мешающего газа;

l — длина рабочей камеры;

q — величина, характеризующая степень перекрытия полосы поглощения мешающего газа и фильтра.

В сравнительной камере ИК-радиация поглощается компенсирующей заслонкой, связанной с валом реверсивного двигателя определенным передаточно-множительным механизмом.

Поток излучения на выходе из сравнительной камеры будет характеризоваться выражением

$$\Phi_c = I_{v_0} \Delta v_0 \beta - I_{v_0} \Delta v_0 \beta \frac{dN}{\gamma d r^2}, \quad (4)$$

где d — ширина компенсирующей заслонки (полагаем ее постоянной по всей длине заслонки);

N — отклонение показывающей стрелки, укрепленной на валу реверсивного двигателя;

γ — характеристика передаточно-множительного механизма;

r — внутренний радиус сравнительной камеры.

Характерной особенностью измерительной схемы является использование вращающегося зеркального обтюлятора в качестве коммутатора потоков излучения (рис. 2).

Поток излучения, попадающий на приемник из одного оптического канала, меняется во времени как периодическая функция, которую в отрезке $-\pi \div \pi$ можно разложить в тригонометрический ряд Фурье

$$f(\omega t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^k a_n \cos \omega t, \quad (5)$$

где коэффициенты ряда a_1, a_2, a_3, \dots определяются соотношением между размерами лопастей обтюлятора и внутренним диаметром оптических каналов, а также расстоянием между их центрами и осью обтюлятора:

$$a_0 = 1; \quad a_2 = 0; \quad a_4 = 0; \dots$$

ω — частота обтюрации;

t — время.

Если в формуле (5) принять $k = 3$, то с достаточно хорошим приближением получим значение потока излучения после оптической коммутации

$$\Phi = \Phi_p (0,5 + a_1 \cos \omega t - a_3 \cos 3\omega t) + \Phi_c (0,5 - a_1 \cos \omega t + a_3 \cos 3\omega t). \quad (6)$$

Для установившегося режима, когда $\Phi_p = \Phi_c$, в любой момент времени

$$\Phi = \frac{1}{2} (\Phi_p + \Phi_c) = \Phi_p = \Phi_c, \quad (7)$$

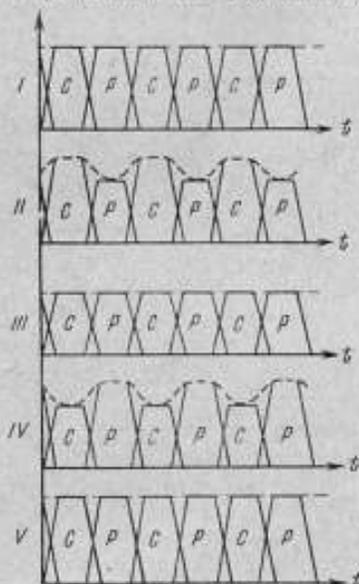


Рис. 2. Изменение потоков излучения рабочей P и сравнительной C камер во времени.

I — в рабочей и сравнительной камерах — поглощающей ИК-радиацию газ; II — в рабочей камере подается анализируемый газ; III — потоки скомпенсированы; IV — в рабочей камере анализируемого газа нет; V — потоки скомпенсированы.

т. е. фотосопротивление освещается постоянным во времени потоком.

Если же поглощение ИК-излучения в рабочей камере отличается от поглощения в сравнительной, т. е. если $\Phi_p \neq \Phi_c$, то фотосопротивление будет воспринимать модулированный поток радиации

$$\Phi = \Phi_c + (\Phi_c - \Phi_p) (0,5 + a_1 \cos \omega t - a_3 \cos 3\omega t). \quad (8)$$

В первом случае [равенство (7)] в цепи фотосопротивления потечет постоянный ток

$$i = S\Phi,$$

где S — чувствительность фотосопротивления.

Во втором случае [формула (8)] при разомкнутой схеме ток в цепи фотосопротивления

$$i = S [\Phi_c + (\Phi_p - \Phi_c) (0,5 + a_1 \cos \omega t - a_3 \cos 3\omega t)],$$

и переменная составляющая на входе усилителя будет иметь амплитуду, пропорциональную $S(\Phi_p - \Phi_c)$.

Для точной работы компенсационной схемы (рис. 1) необходимо, чтобы малейшее нарушение ее равновесия приводило во вращение двигатель и систему — в положение равновесия. При оценке точности работы такой схемы важно достигнуть необходимой чувствительности S . Если же она недостаточна, то ее следует повысить, увеличив коэффициент усиления усилителя.

Минимальный сигнал рассогласования Δu , соответствующий минимальной концентрации анализируемого газа, при которой двигатель начинает вращаться, определяет порог чувствительности прибора. Его легко определить, если известны напряжение трогания $u_{\text{трое}}$ реверсивного двигателя и коэффициент n усиления усилителя

$$u_{\text{трое}} = \Delta u \cdot n. \quad (9)$$

Отсюда порог чувствительности прибора, т. е. наименьшая концентрация анализируемого газа, регистрируемая прибором, равна

$$\Delta C = \frac{\Delta v \cdot u_{\text{трое}}}{n I_{v_0} \Delta v_{\phi} \cdot \alpha S I A}, \quad (10)$$

где $A = \text{const}$.

Следовательно, для достижения малой пороговой чувствительности (что особенно важно при анализе малых концентраций газа) необходимо выбрать:

- 1) полосу пропускания интерференционного фильтра;
- 2) мощность источника излучения;
- 3) достаточный коэффициент усиления усилителя;
- 4) длину рабочей камеры.

1. Полосу пропускания интерференционного фильтра следует выбрать в области максимальной интенсивности поглощения, определяемой отношением $\alpha/\Delta v$.

2. Мощность источника излучения должна соответствовать максимальному значению произведения $I_{v_0} \Delta v_{\phi} \cdot S$, что вызвано нелинейным характером чувствительности S фотосопротивления. Чтобы получить большее абсолютное значение потока, поглощенного в рабочей камере, необходимо увеличивать интенсивность излучения, однако чувствительность фотосопротивления будет наибольшей при минимальной интенсивности излучения.

Оптимальные значения S и $I_{v_0} \Delta v_{\phi}$ будут при максимуме произведения $S I_{v_0} \Delta v_{\phi}$.

Практически рассчитать оптимальное значение $I_{v_0} \Delta v_\phi$ можно следующим образом. По экспериментально найденной зависимости фототока фотосопротивления от потока излучения в границах полосы $\Phi = \Phi(I_{v_0} \Delta v_\phi)$ следует графически построить зависимость чувствительности фотосопротивления $S = \frac{1}{\Delta v_\phi} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial I_{v_0}}$ от $I_{v_0} \Delta v_\phi$ и затем, также графически, построить зависимость $S I_{v_0} \Delta v_\phi$ от $I_{v_0} \Delta v_\phi$ (рис. 3). При интенсивности излучателя, соответствующей максимуму кривой 2, следует ожидать наибольшей чувствительности анализатора.

3. При выборе достаточного коэффициента усиления усилителя следует иметь в виду, что чувствительность нельзя повышать неограниченно, так как чрезмерно высокий коэффициент усиления приведет к нарушению устойчивости привода и к возникновению незатухающих колебаний. Расчет устойчивости привода относится к динамике схемы и в данной статье не приводится.

4. Длину рабочей камеры следует выбирать с учетом того, что ее увеличение целесообразно только до эквивалентной толщины слоя U_{\max} (1), пока соблюдается закон линейного поглощения. Начиная с U_{\max} вступает в силу закон квадратного корня, и значение пороговой чувствительности ΔC будет обратно пропорционально \sqrt{I} .

Для расчета характеристики шкалы прибора следует сначала рассмотреть (рис. 1, б) отдельно две встречные разомкнутые цепи [3]:

1) прямую цепь — на участке от измеряемой величины (концентрации C) до сравниваемой (величины Φ_p уравнения (3) — потока ИК-радиации в рабочей камере);

2) встречную цепь — на участке от угла поворота вала реверсивного двигателя, определяющего значение N , до сравниваемой величины (потока ИК-радиации Φ_c уравнения (4) в сравнительной камере).

Далее рассматриваем дифференциальное измерительное звено, роль которого выполняет фотосопротивление. Характеристика дифференциального звена $0,5(\Phi_p + \Phi_c) = \Phi$ определяет условие компенсации схемы. Отсюда, полагая $I_{v_0}, \Delta v_\phi, \beta$ постоянными, не равными нулю, получим

$$N = \frac{\gamma \pi^2 I}{d} \left(\frac{\alpha C}{\Delta v} + q \frac{\alpha_m C_m}{\Delta v_m} \right). \quad (11)$$

Уравнение (11): 1) позволяет рассчитать и построить шкалу прибора, 2) показывает, от каких параметров зависят показания прибора, и 3) дает возможность количественно оценить погрешности прибора, возникающие при отклонении входящих в уравнение параметров от их номинальных значений.

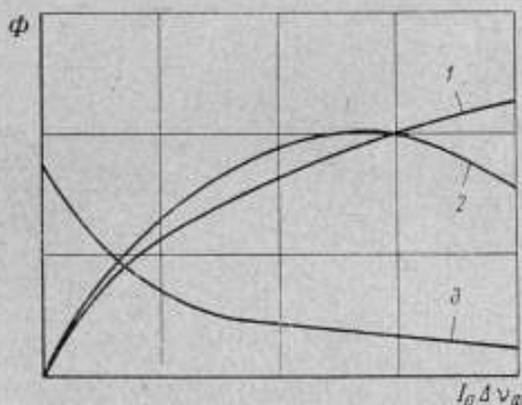


Рис. 3. Кривые, поясняющие выбор оптимальной интенсивности источника излучения.

$$1 - \Phi(I_{v_0} \Delta v_\phi); 2 - S \cdot I_{v_0} \Delta v_\phi; 3 - \frac{1}{\Delta v_\phi} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial I_{v_0}} \cdot S$$

Как видно из уравнения (11), оно включает, кроме измеряемой величины C и отклонения N , еще ряд конструктивных параметров прибора, а также значение концентрации мешающего компонента. Учитывая, что параметры практически изменяются в очень небольших пределах (на несколько процентов), можно принять приращение функции, равным ее дифференциалу, и будем иметь

$$\Delta N_x = \frac{\partial N}{\partial x} \Delta x,$$

что является частной погрешностью прибора.

В данном случае эти погрешности имеют приведенный ниже вид и вызваны:

неточностью передаточно-множительного механизма:

$$\Delta N_v = \frac{\pi r^2 l}{d} \left(\frac{\alpha C}{\Delta v} + q \frac{\alpha_m C_m}{\Delta v_m} \right) \Delta v;$$

неточностью изготовления компенсирующей заслонки:

$$\Delta N_d = \frac{\gamma \pi r^2 l}{d^2} \left(\frac{\alpha C}{\Delta v} + q \frac{\alpha_m C_m}{\Delta v_m} \right) \Delta d;$$

неточным изготовлением рабочей камеры

$$\Delta N_l = \frac{\gamma \pi r^2 \alpha C}{d \Delta v} \Delta l;$$

изменением концентрации мешающего газа в рабочей камере

$$\Delta N_{C_m} = \frac{\gamma \pi r^2 l q \alpha_m}{d \Delta v_m} \Delta C_m.$$

Во всех предыдущих расчетах была рассмотрена эквивалентная толщина слоя, по определению в работе [1] равная при нормальных температуре и давлении произведению lC . На практике всегда происходят колебания температуры и давления.

Анализируемый газ свободно вытекает из рабочей камеры анализатора, а падение давления в ней очень мало, поэтому принято считать, что давление газа равно атмосферному.

Температуры газа внутри рабочей камеры и в месте отбора различаются и зависят от температуры окружающего воздуха.

Если температура и давление газа изменяются, то молярная концентрация, непосредственно измеряемая всеми ИК-анализаторами, также изменяется, несмотря на постоянство объемной концентрации [4].

Из общего уравнения состояния идеального газа, которое может быть применено с достаточной степенью приближения при рассматриваемых условиях, после некоторых преобразований получаем выражение для молярной концентрации

$$C' = KVM \frac{P}{T},$$

где V и M — объемная концентрация и молекулярный вес анализируемого газа;

P — общее абсолютное давление;

T — абсолютная температура;

K — постоянная.

Тогда погрешности, вызванные изменением температуры и давления окружающего воздуха, можно рассчитать по формулам:

$$\Delta N_T = \frac{\partial N}{\partial C'} \cdot \frac{\partial C'}{\partial T} \Delta T = \frac{\gamma \pi r^2 \alpha I K V M P}{22,4 d \Delta v T^2} \Delta T,$$

$$\Delta N_P = \frac{\partial N}{\partial C'} \cdot \frac{\partial C'}{\partial P} \Delta P = \frac{\gamma \pi r^2 \alpha I K V M}{22,4 d \Delta v T} \Delta P.$$

Как правило, рассчитывают погрешность, вызванную изменением температуры на $\pm 10^\circ \text{C}$ и давления на ± 10 мм рт. ст.

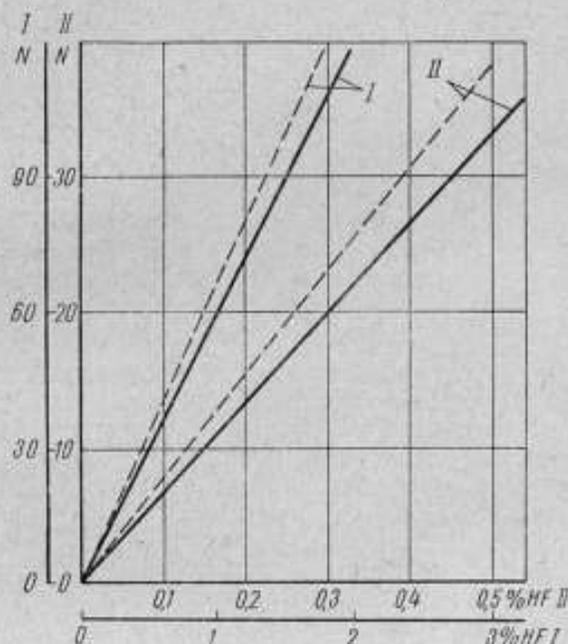


Рис. 4. Зависимость показаний анализатора от концентрации фтористого водорода.

I — шкала 0—3% HF; *II* — шкала 0—0,5% HF. Пунктирная линия — теоретическая зависимость, сплошная — экспериментальная.

Когда частные погрешности прибора найдены, общую погрешность можно определить как сумму предельных значений этих погрешностей

$$\Delta N_{\text{макс}} = \Delta N_{\gamma} + \Delta N_d + \Delta N_l + \Delta N_{\text{см}} + \Delta N_P + \Delta N_T.$$

Необходимо также учесть частную погрешность $\Delta N_{\text{н.з.}}$, обусловленную зоной нечувствительности ноль-органа (абсолютное значение ее приблизительно в четыре раза больше значения порога чувствительности ΔC), и погрешность химического анализа градуировочных газовых смесей $\Delta N_{\text{хв}}$. По рассмотренной методике были рассчитаны основные параметры и метрологические характеристики анализатора, предназначенного для определения малых содержаний фтористого водорода (0—0,5% и 0—3%).

Как известно, фтористый водород имеет интенсивную полосу поглощения в области длин волн 2,52 мкм. Спектральные характеристики и закономерности поглощения им ИК-радиации рассмотрены в работах [5, 6].

В анализаторе, принципиальная схема которого аналогична показанной на рис. 1, использован интерференционный фильтр с полосой пропускания от 2,3 до 2,6 мкм и коэффициентом пропускания в центре полосы 51%, а в качестве приемника — фотосопротивление.

Исследование макета анализатора позволило установить, что зависимость показаний прибора от концентрации фтористого водорода близка к расчетной. Максимальное расхождение между результатами расчета и эксперимента не превышает 13% (рис. 4).

В результате количественной оценки относительных частных погрешностей анализатора были получены (в процентах) следующие их значения (для шкалы 0-0,5% HF):

$$\frac{\Delta N_v}{N} = \pm 0,37; \quad \frac{\Delta N_p}{N} = \pm 0,7;$$

$$\frac{\Delta N_d}{N} = \pm 1; \quad \frac{\Delta N_{\text{ха}}}{N} = \pm 1,4;$$

$$\frac{\Delta N_c}{N} = \pm 1,2; \quad \frac{\Delta N_{\text{во}}}{N} = \pm 2,6.$$

Среднеквадратичная погрешность ($\pm 3,5\%$) оказалась ниже полученной экспериментально ($\pm 4\%$).

Расхождение между расчетной и действительной погрешностями объясняется тем, что частные погрешности анализатора не исчерпывают всех погрешностей реального прибора, так как, кроме перечисленных, существуют еще погрешности, обусловленные непараллельностью потоков радиации и неравномерным распределением потока по сечению канала, сдвигом фаз рабочего и сравнительного сигналов в момент равновесия, неточностью изготовления блока обтюратора и т. п.

Несмотря на это, удовлетворительное соответствие между результатами расчетов и экспериментом позволяет использовать рассмотренный выше способ для оценки основных метрологических характеристик недисперсионных инфракрасных анализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бреслер П. И. Закономерности поглощения инфракрасной радиации в тонких слоях некоторых газов. «Оптика и спектроскопия», 1959, т. VII, вып. 5.
2. Бреслер П. И. Элементы теории и расчета оптико-акустических газоанализаторов на основе некоторых закономерностей поглощения инфракрасной радиации газами. Сб. «Автоматические газоанализаторы», ЦИТИ Электропром, 1961.
3. Брославский Д. А., Логунов С. С., Пельпор Д. С. Расчет и конструкция авиационных приборов. Оборонгиз, 1954.
4. Karthaus H. Verfahren und Geräte zur Bestimmung einzelner Komponenten in Gasgemischen auf Grund der Infrarotabsorption... Gaswarme, 1957, № 4.
5. Herget W. F. Infrared Spectrum of Hydrogen Fluoride. «J. of the Optical Soc. of America», 1962, v. 52, № 10.
6. Lovell R. J. a. Herget W. F. Lorentz Parameters and Vibration-Rotation Interaction Constants for the Fundamental Band of H.F. «J. of the Optical Soc. of America», 1962, v. 52, № 12.

К ФИЗИКЕ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Физическая теория оптико-акустического эффекта, разработанная М. Л. Вейнгером и его сотрудниками для газов в инфракрасной (ИК) области, имеет ряд особенностей при использовании ее на других участках электромагнитного спектра и при анализе веществ в различных агрегатных состояниях.

Величина оптико-акустического эффекта определяется степенью превращения радиации в тепло (тепловым выходом) в лучеприемной камере. Поэтому первой задачей данной работы было выявление параметров, связанных с коэффициентом трансформации энергии возбуждения Π , показывающим степень этого превращения, и с факторами, изменяющими его эффективность.

Необходимость решения этих вопросов связана также с созданием оптико-акустических анализаторов состава жидких и парообразных органических продуктов, в частности ароматических углеводородов и кетонов, для которых тепловой выход или коэффициент трансформации являются сложной функцией многих переменных, определяющих ход внутренней и внешней конверсии поглощенной энергии возбуждения.

Связь коэффициента трансформации с молекулярными параметрами

Тушение первого рода

В лучеприемной камере оптико-акустического детектора происходят процессы возбуждения, переноса и дезактивации энергии.

Поглощение ультрафиолетовой радиации может сопровождаться изменением строения молекулы или ее распадом, переходом части электронной энергии в колебательную, распределением энергии по колебательно-вращательным степеням свободы и флуоресценцией.

При поглощении ИК-радиации происходит возбуждение колебательных и вращательных уровней молекулы, которое сопровождается передачей их энергии поступательному движению и также флуоресценцией в соответствующей области спектра.

Случай превращения электронной энергии возбуждения в энергию фотохимических реакций здесь не рассматривается. Предполагается, что в лучеприемниках с газами или парами происходят только физические процессы, не вызывающие изменения структуры или разложения молекул.

Использование оптико-акустического эффекта для изучения фотохимических превращений представляет самостоятельную область исследования, что отмечено в статье П. И. Бреслера [2].

Как указано в работе [1], коэффициент трансформации k_t равен

$$k_t = \frac{E_r}{E_r + E_f}, \quad (1)$$

где E_r — энергия возбуждения, преобразованная в тепло;
 E_f — энергия флуоресценции.

Зная коэффициент трансформации, можно сопоставить значения оптико-акустического эффекта в различных условиях внутренней и внешней конверсии энергии возбуждения.

В процессах, которые характеризуются быстротой и устанавливаются за время, соизмеримое с периодом колебаний молекул (10^{-12} — 10^{-14} сек), соседние молекулы не могут заметно влиять на ход внутренней конверсии, и она определяется только свойствами поглощающих молекул. Большинство из них не флуоресцирует, что указывает на преобразование всей энергии возбуждения в тепловую энергию среды. Такое преобразование происходит в том случае, если электронная энергия возбуждения способна непосредственно переходить в энергию колебания ядер и затем перераспределяться между вибраторами. В результате возбуждения такая молекула, не испуская фотона, переходит на нижний электронный уровень. Этот тип внутренней конверсии всей электронной энергии в энергию движения типичен для многоатомных молекул.

При облучении молекул малыми фотонами ИК-радиации энергия возбуждения приводит атомы в энергичные колебания с последующей дезактивацией по рассмотренной выше схеме.

Механизм внутренней конверсии, как известно, объясняется тем, что для большинства сложных молекул доминирующим является процесс безизлучательного перехода. Вероятность неоптических процессов зависит от степени сложности системы, причем существование безизлучательных переходов приводит к уменьшению длительности возбужденного состояния

$$\tau = \frac{1}{f+d}, \quad (2)$$

где f — вероятность перехода с излучением;
 d — без излучения.

Если $d \gg f$, то $\tau \ll \tau_0 = \frac{1}{f}$. Это положение приводит к выводу, что коэффициент трансформации, и, следовательно, оптико-акустический сигнал будут максимальными только в том случае, если вероятность безизлучательного перехода на 2—3 порядка выше $f = 10^{-8}$ сек $^{-1}$, т. е. равна приблизительно 10^{10} — 10^{11} сек $^{-1}$. Очевидная связь параметров τ и d со значением коэффициента трансформации будет использована далее при рассмотрении эффективности дезактивации.

В рассматриваемых системах наряду с взаимодействием с электромагнитным полем промежуточные переходы вызываются также взаимодействием как между электронами и ядрами, так и между колебаниями ядер молекулы.

Такие неоптические переходы могут приводить не только к перераспределению молекул по колебательно-вращательным уровням возбужденного электронного состояния, но и к возвращению их в нормальное состояние без испускания радиации, т. е. к тушению излучения.

С. И. Вавилов в работе [3] назвал изложенный тип внутренней конверсии тушением первого рода. Оно характеризуется, во-первых, временем, соизмеримым с периодом колебаний молекулы,

и, во-вторых, свойствами поглощающих молекул и не зависит от кинетики процессов, происходящих в среде.

Итогом тушения первого рода является преобразование электронной энергии в тепловую и при возникновении оптико-акустического эффекта приближение коэффициента трансформации к единице.

Таким образом, первопричиной возникновения оптико-акустического эффекта является тушение первого рода.

Молекулы многих соединений довольно сильно флуоресцируют, т. е. коэффициент трансформации для них намного меньше единицы.

Законов, определяющих способность вещества флуоресцировать в определенной части спектра, нет. Однако на основе экспериментальных исследований установлено, что многие вещества, в том числе и органические соединения, способны флуоресцировать. Энергия флуоресценции составляет у них 10–40% поглощенной энергии возбуждения. Ароматические соединения люминесцируют во всех трех агрегатных состояниях.

Определение связи коэффициента трансформации с молекулярными параметрами τ и d позволяет найти практический путь управлять им. Чтобы k , было близко единице, нужно иметь $E_{\phi} \rightarrow 0$, т. е. нужно ослабить или потушить флуоресценцию в промежуток времени, более короткий, чем тот, который необходим для спонтанного излучения. Этот путь становится возможным при искусственном уменьшении времени жизни возбужденного состояния за счет ударов второго рода, т. е. при использовании всех возможностей кинетики среды.

Внешние факторы, изменяющие эффективность преобразования энергии возбуждения в тепловую энергию среды

Тушение второго рода

Для уменьшения времени возбужденного состояния молекулы необходимо направить внешнюю конверсию на тушение флуоресценции ударами второго рода, т. е. стимулировать процесс отвода энергии возбужденной молекулы при приближении к ней другой молекулы. В этом случае отнятая у возбужденной молекулы энергия распределяется в среде и нагревает ее.

Тушение посторонними непоглощающими и поглощающими веществами, а также температурное и концентрационное тушение подробно исследованы в работах советских физиков [4–6].

Энергию возбужденной молекулы можно отвести как при непосредственном контакте (столкновении) частиц, так и без него. За время жизни молекулы в возбужденном состоянии резонансный перенос энергии может произойти сотни и тысячи раз. В парах энергия передается главным образом при столкновении, в конденсированных средах — в результате индуктивного переноса ее.

Вероятность безизлучательных переходов, как отмечено выше, непосредственно связана со значением коэффициента трансформации. Свойства окружающей возбужденную молекулу среды непосредственно связаны с этой вероятностью. Для случая столкновений существует простая зависимость

$$d = Kz, \quad (3)$$

где K — эффективность столкновения;
 z — число столкновений в секунду.

В зависимости от агрегатного состояния вещества z находят по формулам кинетической теории газов или диффузионной теории жидкости.

Эффективность столкновений различна. Так, например, при столкновении молекул инертных газов удар может быть упругим и обмен кинетической энергией происходит при сохранении состояния возбуждения, т. е. при $K = 0$.

При одном и том же числе столкновений выход люминесценции зависит от τ . Если τ мало, то потушить флуоресценцию трудно и необходимо большое давление посторонних газов. Излучения с длительностью $\sim 10^{-8}$ сек потушить легче, чем с длительностью 10^{-9} сек, так как вероятность вступить во взаимодействие у возбужденного атома или молекулы в первом случае в 10 000 раз больше, чем во втором.

С. И. Вавилов предложил формулу для выхода люминесценции при тушении ее посторонними веществами, выведенную из модели бимолекулярных встреч

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + KqC, \quad (4)$$

где C — концентрация тушителя;

Kq — постоянная тушения.

Согласно работам Штерна и Фольмера для сталкивающихся газообразных частиц

$$Kq = \beta \tau z, \quad (5)$$

где $\beta \ll 1$ — коэффициент эффективности тушения.

В кинетической теории газов число столкновений молекул газообразных веществ определяется выражением

$$z = 2\sqrt{\pi}(r_1 + r_2)^2 \sqrt{\frac{kT}{\mu}}, \quad (6)$$

где $\mu = (m_1 \cdot m_2)/(m_1 + m_2)$;

r_1 и r_2 — радиусы частиц;

m_1 и m_2 — их масса.

В жидкостях соударения частиц имеют иной характер, чем в газах, так как две встретившиеся при диффузии молекулы задерживаются друг около друга, повторно соударяясь несколько раз.

Исходя из теории диффузии, С. И. Вавилов вывел для z выражение

$$z = f(r_1, r_2) \frac{T}{\eta}, \quad (7)$$

где η — вязкость среды.

Из формулы [7] следует, что эффект тушения, зависящий от природы двух встретившихся частиц, ослабевает при увеличении вязкости среды, затрудняющей диффузию и сближение частиц. Наиболее сильными тушителями являются ароматические соединения, содержащие группы OH , NH_2 и NO_2 , а также фенолы, амины и др., а типичными — анионы, особенно ион J^- и катионы Ag^+ , Cu^+ , Fe^{2+} .

Джетт и Вест показали, что неорганические тушители в зависимости от эффекта тушения располагаются в ряд $\text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$.

При тушении поглощающими веществами в качестве посторонней выступает молекула, не способная люминесцировать, но поглощающая энергию люминесценции. В оптико-акустических приемниках этот вид тушения можно использовать при условии, если спектр поглощения основного компонента не перекрывается спектром тушителя, так как в противном случае сигнал будет расти за счет поглощения радиации мешающим компонентом (тушителем). Практически осуществить повышение чувствительности в этом случае, сохраняя высокую степень селективности,

можно только при строго монохроматическом возбуждении среды в лучеприемной камере.

Известно, что явление концентрационного тушения не менее специфично, чем тушение посторонними веществами: так, ряд флуоресцирующих соединений его не обнаруживает. Резонансная теория самостоятельно не может объяснить превращение поглощенной электромагнитной энергии в тепло, так как миграция энергии может лишь усилить первоначальный процесс этого превращения. Дефициту энергии соответствует, в первую очередь, стоксовское смещение спектра. При миграции энергии возбуждения такие потери повторяются многократно, возрастая по мере увеличения концентрации.

Это явление самотушения, при котором с некоторого порога концентрации C_m выход флуоресценции падает по показательному закону Перрена—Вавилова

$$\Phi = \Phi_0 e^{-C/C_m}, \quad (8)$$

также можно использовать для выбора оптимального заполнения приемника радиации.

Чем больше стоксовские потери в среде лучеприемника, тем больше возникающий оптико-акустический сигнал.

Из опытов Эйкена и Беккера [7] по исследованию дисперсии и поглощения звука смесями газов, проведенных в 1933 г., вытекает, что огромную роль в процессах обмена энергии играют физико-химические свойства соударяющихся молекул. Повышенная вероятность обмена энергии характерна как для колебательного, так и для электронного возбуждения.

В 1925 г. Стюарт в работе [8] получил экспериментальные кривые зависимости интенсивности флуоресценции паров ртути при предварительном оптическом возбуждении и добавлении посторонних газов.

Из этих кривых следует, в частности, что молекулы CO_2 тушат флуоресценцию сильнее, чем пары H_2O . Согласно нашим выводам, это может привести к тому, что большая часть энергии возбуждения перейдет в тепло и, следовательно, оптико-акустический сигнал возрастет. Действительно, при добавлении паров H_2O , молекулы которых не поглощают в ультрафиолетовой области, сигнал возрос в 1,56 раза, а при добавлении к парам ртути тушащих молекул CO_2 — в 1,74 раза.

Таким образом, вторая причина возникновения оптико-акустического эффекта, которая позволяет управлять им, объясняется явлением тушения второго рода. Степень тушения определяет полноту преобразования энергии возбуждения в тепловую; показателем полноты этого преобразования является величина оптико-акустического эффекта.

Заключение

1. Сравнивая коэффициенты трансформации, поглощенной в оптико-акустическом приемнике энергии в различных условиях внутренней и внешней конверсии, мы можем проследить за процессом преобразования энергии возбуждения в тепловую, изучить кинетику различных видов тушения и выяснить специфичность действия конкретных тушителей на различные люминесцирующие соединения.

2. Используя физические закономерности тушения флуоресценции за счет уменьшения времени возбужденного состояния молекулы, можно добиться предотвращения флуоресценции и перевода энергии возбуждения в тепловую добавлением в лучеприемную камеру посторонних, не поглощающих в рабочем спектральном участке анализатора примесей, или повышением концентрации до определенного предела. В результате дости-

гается увеличение оптико-акустического сигнала при одном и том же поглощенном в среде лучеприемника потоке радиации.

Анализ рассмотренных закономерностей, связанных с физическими процессами, протекающими в оптико-акустическом приемнике радиации, позволяет сделать вывод о принципиальной возможности создания нового метода определения степени дезактивации возбужденного электронного состояния атомов и молекул. Этот метод может обеспечить простую и экспрессную оценку физических реакций, независимо как от различия в спектральном составе возбуждающей радиации и флуоресценции, так и от распределения излучения флуоресценции по направлениям.

Таким образом, рассмотренные положения можно применить при решении некоторых вопросов теории фотолюминесценции и при разработке аналитической аппаратуры, в частности, при определении оптимального заполнения приемника радиации для повышения чувствительности оптико-акустического метода анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик Д. О. Вопросы создания оптико-акустического метода анализа жидкой фазы веществ. «Труды НИИ Теплоприбор.» № 1, М., 1964.
2. Бреслер П. И. Исследования оптико-акустического эффекта в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Автореферат диссертации. ГОИ, 1962.
3. Вавилов С. И. Выход и длительность флуоресценции. ДАН СССР, т. III, № 6, 1936.
4. Вавилов С. И. Микроструктура света. АН СССР, 1960.
5. Теренин А. Н. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. АН СССР, 1947.
6. Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. АН СССР, 1951.
7. Ессеп А. и Вессет Р. «Z. physic. Chem.», 1933, В. 20, S. 467.
8. Stuart X. «Z. I. phys.», 1925, v. 32, p. 262.

Статья поступила
10/III 1965 г.

АНАЛИЗАТОР ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ, ОСНОВАННЫЙ НА ОТРИЦАТЕЛЬНОМ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ

Работами советских авторов [1—3] показано, что использование отрицательного оптико-акустического эффекта позволяет создать простой высокоизбирательный газоанализатор. Однако до настоящего времени эта возможность не использована.

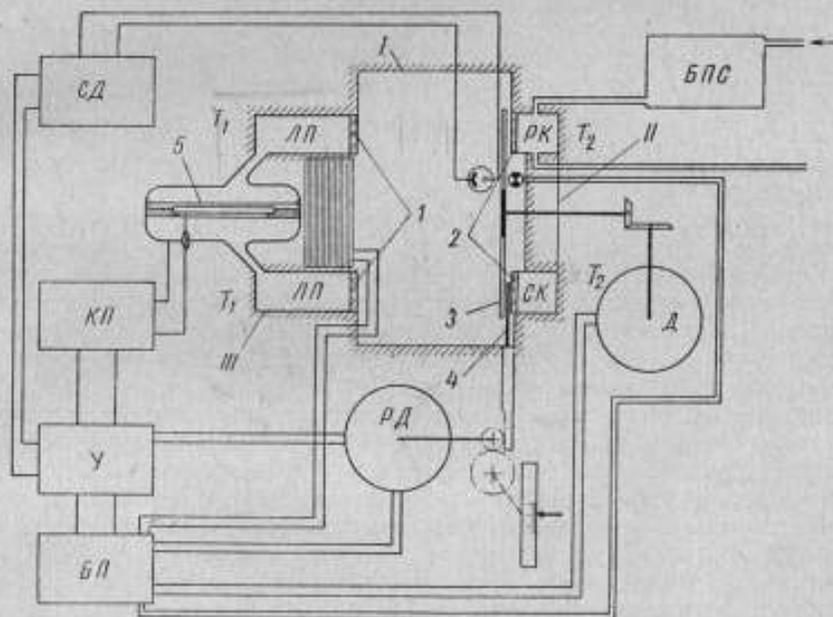


Рис. 1. Принципиальная схема анализатора на основе отрицательного оптико-акустического эффекта.

СД — синхронный детектор; КП — катодный повторитель; У — усилитель; БП — блок питания; ЛП — лучеприемник; РД — реверсивный двигатель; СК — сравнительная камера; РК — рабочая камера; БПС — блок подготовки смеси; Д — синхронный двигатель; I — полость анализатора; II — блок камер; III — приемник радиации.

Применение для аналитических измерений принципиально новой модели анализатора (рис. 1) позволяет получить сравнительно высокую чувствительность и избирательность определения малых концентраций веществ в смесях. Кроме того, применение принципа комбинированной селективно-оптической компенсации дает ряд преимуществ по сравнению с существующими методами оптической и «газовой» компенсации.

Принцип работы анализатора

Как видно из схемы (рис. 1), анализатор представляет собой эвакуированную зеркальную полость, окруженную не поглощающей радиацию непроницаемой оболочкой.

Внутри полости *I* находятся прозрачные для радиации окна, ограничивающие: *1* — объемы лучеприемных камер дифференциального приемника радиации, *2* — объемы рабочей *РК* и сравнительной *СК* камер. Кроме окон, в полости находится obtюратор *3* и компенсирующая заслонка *4*, выполненные из того же материала, что и полость *I*.

Согласно законам теоретической физики, энтропия поля излучения на единицу объема остается неизменной как при введении в полость, так и при удалении из нее перегородок, не поглощающих радиацию, которая заполняет эту полость.

Рассмотрим четыре условных этапа, характеризующих подготовку и работу анализатора.

Первый этап. Приемник радиации *III*, рабочая камера *РК* и сравнительная *СК* эвакуированы, как и объем, ограниченный окнами *1* и *2*. Внутри среды, находящейся в термодинамическом равновесии, удельная интенсивность излучения определенной частоты равна отношению коэффициента испускания ϵ_ν к коэффициенту поглощения k_ν среды для данной частоты $L_\nu = \frac{\epsilon_\nu}{k_\nu}$. Для вакуума $k_\nu = 0$, но так как L_ν не может быть бесконечно большим, то отсюда вытекает, что и $\epsilon_\nu = 0$, т. е. что излучения в полости нет.

Нужно отметить, что зеркальная полость анализатора, как «абсолютно белое тело» является абстракцией, но, поскольку мы рассматриваем прибор, работающий в конкретной области ИК-спектра примерно от 3 до 27 $\mu\text{м}$ и в определенном диапазоне температур 100–350° К (эти пределы охватывают основной круг аналитических задач), подбор покрытия для оболочки анализатора с коэффициентом отражения, близким к единице, не представляет особых трудностей.

Второй этап. Приемник *III* заполняют газом или парами анализируемого компонента, и при стационарном состоянии излучения в замкнутой оболочке *I* устанавливается равновесная плотность энергии. В любой момент времени эвакуированное пространство будет содержать равновесное число фотонов с определенными частотами, которые характерны для введенных в лучеприемные камеры газа или паров.

Для паров и жидкого толуола (рис. 2) относительная излучательная способность ϵ лежит в пределах от 0,2 до 0,6 при диапазоне длин волн, ограниченных окнами из CdF_2 . Расчет излучательной способности абсолютно черного тела и толуола для температур 295 и 220° К сделан на основании закона Кирхгофа.

Поскольку в анализаторе излучающее тело (газ или пары в лучеприемных камерах, или анализируемая смесь в рабочей камере) окружено отражающей оболочкой, излучение не рассеивается, а сохраняется в пределах полости, т. е. система излучающее тело — излучение не теряет энергии. Так как внутри оболочки создан вакуум, то тепловой обмен вследствие теплопроводности и конвекции (приемник и блок камеры термоизолированы) исключен, происходит лишь излучение и поглощение радиации. Газ столько же излучает энергии, сколько и поглощает (из излучения, отраженного от оболочки полости) для каждой частоты, направления луча и направления поляризации. Сигнал приемника радиации равен нулю, так как излучающий газ не теряет энергии, содержащейся внутри молекул.

Третий этап. Сравнительную камеру (рис. 1) заполняют анализируемым компонентом, концентрация которого заранее рассчитана для компенсации сигнала, возникающего в приемнике при изменении содержания анализируемого компонента в рабочей смеси.

Компенсирующую заслонку 4 устанавливают так, чтобы ее поверхность полностью перекрывала сравнительную камеру. Поскольку поверхность заслонки, отражающая равновесие схемы не нарушается, сигнал приемника попрежнему будет равен нулю.

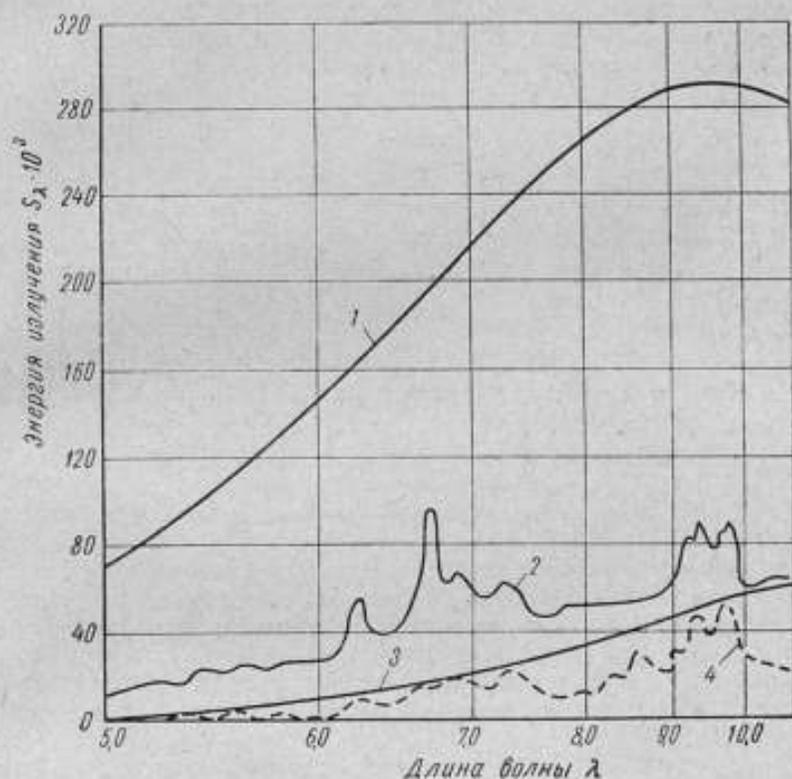


Рис. 2. Спектры излучения:

1 — черного тела при $T = 295^\circ \text{K}$; 2 — паров толуола ($T = 295^\circ \text{K}$, $l = 50 \text{ мм}$, $\rho = 16,5 \text{ мм рт. ст.}$); 3 — черного тела при $T = 220^\circ \text{K}$; 4 — жидкого толуола ($T = 220^\circ \text{K}$, $l = 0,3 \text{ мм}$, $C = 100\%$).

Четвертый этап. Через камеру *РК* пропускают рабочую смесь, содержащую анализируемый компонент. Газ в лучеприемных камерах в единицу времени будет испускать радиации больше, чем поглощать, так как часть излучаемой им радиации поглотит в рабочей камере анализируемый компонент ($T_1 \text{ газа} > T_2 \text{ компонента в рабочей смеси}$). Равновесие нарушается — температура газа понижается. При вращении обтюлятора 3 в момент открытия оптического канала (рис. 1) равновесие нарушается: температура газа понижается; в момент закрытия канала равновесие восстанавливается: температура повышается до T_1 .

Вследствие периодического (с частотой обтюрации) охлаждения газа в результате радиационного обмена в приемнике возникают акустические колебания (отрицательный оптико-акустический эффект), которые воспринимает микрофон 5.

Чем выше концентрация компонента в рабочей камере, тем сильнее нарушается равновесие, тем больше разница между излученной и поглощенной газом радиацией, и тем больше сигнал, развиваемый приемником.

При появлении сигнала, вызванного изменением концентрации компонента в рабочей камере, реверсивный двигатель приводит в движение компенсирующую заслонку, которая открывает сечение сравнительной камеры до тех пор, пока сигнал в приемнике, вызываемый рабочей смесью, не сравняется с сигналом, вызываемым компонентом, заполняющим сравнительную камеру. О концентрации анализируемого компонента судят по углу поворота измерительного барабана.

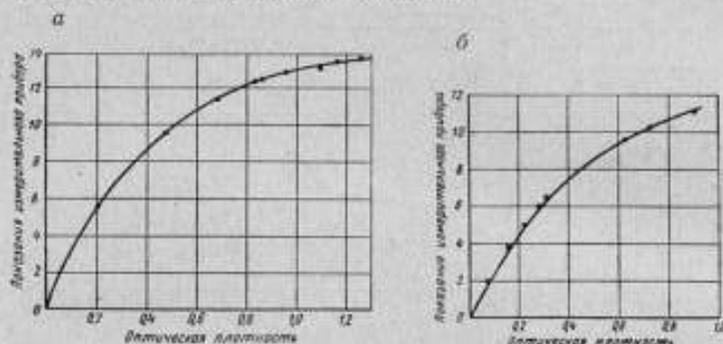


Рис. 3. Зависимость показаний измерительного прибора от оптической плотности:

а — слой жидкого ацетона, б — слой жидкого толуола.

Таким образом, замкнутая схема радиационного обмена позволяет реализовать принцип селективно-оптической компенсации, который обладает всеми преимуществами селективной компенсации и так же прост, как метод оптической компенсации.

Возможность практического осуществления описанного метода аналитических измерений была показана экспериментально на одноканальной установке.

На рис. 3 приведены кривые сигнала, возникающего в приемнике при изменении оптической плотности слоя жидких ацетона и толуола, которые пропускали через рабочую камеру.

Приемники радиации заполняли при опыте соответственно парами ацетона и толуола (температура приемника 295° К, камеры 220° К).

Достоинства новой измерительной схемы

1. В обычных схемах при определении малых концентраций измеряют малые изменения на фоне больших потоков; в предлагаемой модели малые изменения фиксируются на фоне нулевых потоков, что должно привести к повышению чувствительности микроанализа.

2. Использование в рабочей камере анализируемой смеси в качестве «холодильника» отрицательной схемы, помимо упрощения прибора за счет совмещения в одном узле «холодильника» и рабочей камеры, позволяет получить селективное, переменное в зависимости от изменения концентрации поглощение излучения («чернение»). При небольших колебаниях температуры рабочей смеси за счет омывания ею снаружи сравнительной камеры, повышается стабильность работы прибора.

3. Как показывает расчет и эксперимент (рис. 3), схема имеет высокую чувствительность при анализе малых оптических плотностей.

Можно представить (рис. 1), что каждый луч, выходящий из приемника-излучателя с одной стороны и рабочей камеры — «холодильника» — с другой при открывании обтюратором оптического канала обязательно попадает на противоположный элемент.

Чтобы найти энергию, теряемую приемником в единицу времени с единицы поверхности S_{n-k} (излучательная способность системы приемник — камера) в результате радиационного обмена, необходимо из энергии S_n , испускаемой абсорбентом в приемнике, вычесть как энергию $k_1 S_n$, которая вновь возвращается при отражении, так и энергию $k_2 S_n$, которую он получает в результате излучения анализируемого компонента в рабочей камере.

Рассматривая процесс многократных отражений радиации в замкнутой системе, нетрудно убедиться, что

$$k_1 S_n = \frac{S_n \left[1 - \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu k} d\nu \right] \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu n} d\nu}{1 - a}; \quad (1)$$

$$k_2 S_n = \frac{S_k \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu n} d\nu}{1 - a}, \quad (2)$$

где k_1 — коэффициент, показывающий, какая часть испущенного абсорбентом в приемнике излучения S_n возвращается в него;

k_2 — коэффициент, показывающий, какую часть излучения S_k анализируемого компонента поглощает приемник;

$\epsilon_{\nu k} = 1 - e^{-k_{\nu k} x_k}$ — спектральная излучательная способность анализируемого компонента в рабочей камере;

$\epsilon_{\nu n} = 1 - e^{-k_{\nu n} x_n}$ — то же, абсорбента в приемнике;

$\nu_2 - \nu_1$ — рабочий диапазон частот анализатора;

$k_{\nu k}$ и $k_{\nu n}$ — коэффициенты поглощения анализируемого компонента в рабочей камере и абсорбента в приемнике;

$x_k = f(C_k, l_k)$ — величина, зависящая от концентрации C_k анализируемого компонента и длины l_k рабочей камеры;

$x_n = f(C_n, l_n)$ — величина, зависящая от концентрации C_n газа или паров в приемнике и глубины l_n лучеприемного цилиндра;

$\frac{1}{1-a}$ — сумма бесконечно убывающей геометрической прогрессии;

$$a = \left[1 - \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu k} d\nu \right] \left[1 - \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu n} d\nu \right].$$

Согласно закону Кирхгофа можно записать, что

$$S_n(T_1) = S_k(T_1) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu n} d\nu;$$

$$S_k(T_2) = S_q(T_2) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu k} d\nu,$$

где $S_q = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{2\pi h \nu^3}{c^2} \cdot \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ — излучательная способность абсолютно черного тела;
 T_1 и T_2 — температуры абсорбента в приемнике и анализируемого компонента в рабочей камере;
 h — постоянная Планка;
 c — скорость света.

После упрощений окончательно получим:

$$S_{p-k} = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{2\pi h \nu^3}{c^2} \cdot \frac{d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT_1}\right) - 1} - \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{2\pi h \nu^3}{c^2} \cdot \frac{d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT_2}\right) - 1}}{\left[\int_{\nu_1}^{\nu_2} 1 - \exp(-k_{\nu 0} x_k) d\nu \right]^{-1} + \left[\int_{\nu_1}^{\nu_2} 1 - \exp(-k_{\nu k} x_k) d\nu \right]^{-1} - 1}. \quad (3)$$

За исключением величины x_k все параметры уравнения (3) выбирают, исходя из оптимальных соотношений, обеспечивающих эффективность работы анализатора. Поскольку $x_k = f(C_k, l_k)$, где длина рабочей камеры l_k — неизменна в процессе анализа, результирующий сигнал приемника радиации, пропорциональный S_{p-k} , целиком определяется концентрацией C_k анализируемого компонента.

Для более наглядного исследования характеристик модели ИК-анализатора представим выражение (3) в виде приближенной формулы, подобной полученному в работе [4] соотношению

$$S_{p-k} = \frac{S_q(T_1) - S_q(T_2)}{\frac{1}{\epsilon_p} + \frac{1}{\epsilon_k} - 1} = C \epsilon_{\text{прив}} [T_1^4 - T_2^4] = C \epsilon_{\text{прив}} \Theta (T_1 - T_2), \quad (4)$$

где ϵ_p и ϵ_k — излучательные способности абсорбента в приемнике и анализируемого компонента в рабочей камере;

$\epsilon_{\text{прив}} = \Psi(\epsilon_p, \epsilon_k)$ — приведенная излучательная способность системы приемник—камера;

C — коэффициент пропорциональности;

$\Theta = (T_1^3 + T_1^2 T_2 + T_2^2 T_1 + T_2^3)$ — температурный фактор.

Анализ выражения (4) показывает, что на радиационный обмен большое влияние оказывает не разность температур, а их абсолютные значения, т. е. что чувствительность анализатора в большой степени зависит от температурного уровня процесса. С другой стороны, S_{p-k} определяется приведенной излучательной способностью $\epsilon_{\text{прив}}$, которая в уравнении (4) выступает как характеристика избирательности системы.

Ранее отмечалось, что в процессе работы анализатора переменной величиной является концентрация компонента C_k в рабочей камере, или, точнее, оптическая плотность анализируемой смеси $D = \phi[k, c, l]$. Таким образом, непосредственно изменяется излучательная способность анализируемого компонента $\epsilon_k = \rho(D)$.

Построив диаграмму $S_{\text{п-к}} = \text{const } \psi(\epsilon_{\text{п}}, \epsilon_{\text{к}})$ (рис. 4), можно сделать предварительные выводы относительно характеристик анализатора.

При $\epsilon_{\text{к}} = 0$ получаем $S_{\text{п-к}} = 0$, т. е. сигнала в приемнике радиации нет. Относительная излучательная способность $\epsilon_{\text{п}}$ газов и паров, заполняющих приемник радиации, колеблется в широких пределах в зависимости от физической природы абсорбента, толщины слоя, парциального давления и температуры.

Из рис. 4 видно, что для $\epsilon_{\text{п}} = 0,1 \div 0,5$ при малых значениях $\epsilon_{\text{к}}$ характеристика $S_{\text{п-к}}$ более крутая.

Следовательно, схема при анализе малых концентраций обладает высокой чувствительностью даже при небольших значениях $\epsilon_{\text{п}}$; при анализе больших концентраций чувствительность растет с увеличением излучательной способности приемника.

Можно доказать, что обычная отрицательная оптико-акустическая схема обладает более низкой чувствительностью при измерении малых концентраций. Это объясняется тем, что она является разомкнутой и в ней происходит обмен потоками между приемником и черным телом [3]. Рабочая камера с анализируемой смесью находится между приемником и черным телом, являясь, по существу, фильтром, препятствующим радиационному теплообмену. В предложенном анализаторе при $\epsilon_{\text{к}} = 0$ сигнал равен нулю, в обычной отрицательной схеме в этом случае сигнал максимальный.

На рис. 5 показаны рассчитанные при $T_1 = 295^\circ \text{К}$ и $T_2 = 220^\circ \text{К}$ сравнительные характеристики анализаторов в случае замкнутой $S_{\text{п-к}} = f(\epsilon_{\text{к}})$ и разомкнутой $S_{\text{п-к}} = \psi(\epsilon_{\text{к}})$ схем, основанных на отрицательном оптико-акустическом эффекте соответственно для предложенной модели и схемы газоанализатора, рассмотренной в работах М. Л. Вейнгера и П. И. Бреслера.

Характеристики рассчитаны для рассматриваемой схемы по формуле (3) и для газоанализатора Вейнгера — по формуле (5).

В работе [3] приведена зависимость, описывающая радиационный обмен между приемником радиации и черным телом без учета основного переменного элемента — анализируемой смеси в рабочей камере.

Учесть изменения концентрации анализируемого компонента в процессе измерений позволяет полученная нами формула

$$S_{\text{п-к}} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{2\pi h \nu^3}{c^2} [1 - \exp(-k_{\nu} x_{\text{п}})] \{(\exp(h\nu/kT_1) - 1)^{-1} - (\exp(h\nu/kT_2) - 1)^{-1}\} \times \\ \times [1 - (1 - \exp(k_{\nu} x_{\text{к}}))] d\nu. \quad (5)$$

При $x_{\text{к}} = 0$ (если в рабочей камере нет анализируемого компонента) выражение (5) можно преобразовать в частное соотношение, приведенное в работе [3].

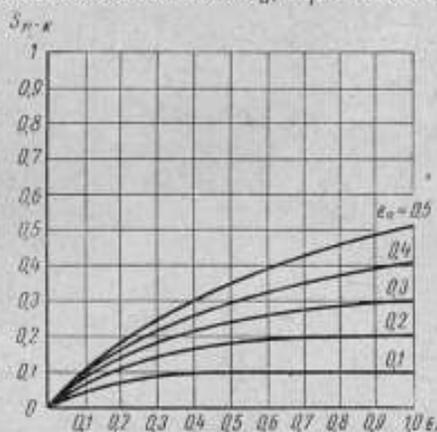


Рис. 4. Диаграмма зависимости сигнала, развиваемого приемником радиации при изменении относительной излучательной способности анализируемого компонента.

Сравнение двух схем показывает, что в области микроконцентраций (малые ϵ_K) при прочих равных условиях чувствительность предложенной модели примерно на порядок выше.

Дополнительного повышения избирательности анализа можно достигнуть за счет радиационного обмена между абсорбентом в приемнике и смесью в рабочей камере, происходящего на частотах характерных для спектра поглощения анализируемого компонента (какие-либо другие излучатели в схеме отсутствуют).

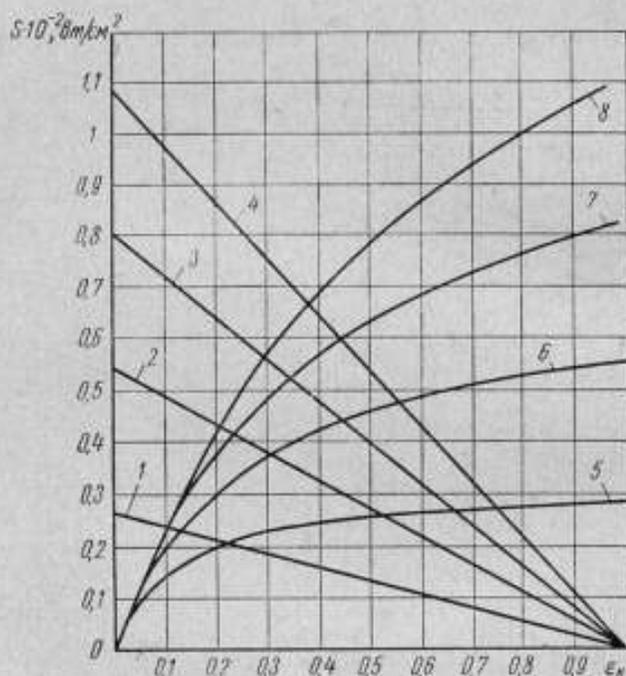


Рис. 5. Диаграмма сравнительных характеристик анализатора 1—4 разомкнутой и 5—8 замкнутой схем, основанных на отрицательном оптико-акустическом эффекте. Излучательная способность $\epsilon_{\text{П}}$: 1 и 5 равны 0,1; 2 и 6 — 0,2; 3 и 7 — 0,3 и 4 и 8 — 0,4.

С особыми преимуществами модель прибора можно использовать при анализе сжиженных газов. Заполняя приемник радиации газом при нормальных условиях и пропуская через рабочую камеру смесь сжиженных газов, можно создать замкнутую систему радиационного обмена, используя естественный перепад в температурах двух фаз.

Заключение

1. Результаты теоретического и экспериментального исследования новой схемы оптико-акустического анализатора показывают, что сохраняя все преимущества обычной отрицательной схемы, она позволяет реализовать дополнительные возможности, которые прежде всего выражаются в повышении избирательности и чувствительности микроанализа.

2. Перспективным представляется использование анализатора при измерении состава сжиженных газов, которые содержат взрывоопасные примеси.

В зарубежной литературе описано применение ИК-газоанализаторов, предназначенных для непрерывного определения общего содержания углеводородов. Такие анализаторы, смонтированные в различных потоках кислородной установки, измеряют количество углекислого газа, образующегося при каталитическом окислении присутствующей в потоке углеводородной смеси. Однако контроль общего содержания углеводородов недостаточен, так как по мере роста числа двойных или тройных связей растворимость их в жидком кислороде падает. Этим обстоятельством объясняется большая опасность проникновения в установки ацетилен, растворимость которого в жидком кислороде при 90°K составляет всего $6 \div 7 \cdot 10^{-4} \% \text{ мол.}$

Экспериментальные характеристики, приведенные на рис. 3, получены при разности температур газов или паров в приемнике и смеси в рабочей камере, равной 75 град . При заполнении приемника радиации газообразным ацетиленом и пропускании через рабочую камеру жидкого кислорода с примесью ацетилена температурный перепад достигнет 200 град , что позволяет рассчитывать, согласно полученным соотношениям, на высокую чувствительность микроанализа опасных примесей.

3. Измерительная схема на основе отрицательного оптико-акустического эффекта, сочетающая конструктивную простоту с высокой чувствительностью, может быть применена при создании контрольных устройств, работающих в среднем и дальнем ИК-диапазонах спектра и предназначенных для проверки промышленных анализаторов состава углеводородной смеси, спектры поглощения составляющих которой перекрываются в ближней ИК-области.

Для промышленных анализаторов ошибки, вносимые перекрытием полос поглощения, допустимы (если погрешность от влияния мешающих компонентов составляет приблизительно $\pm 1 \div 2\%$); при проектировании образцовых приборов они могут быть исключены переходом к средним и дальним участкам ИК-спектра.

4. Выводы и соотношения, полученные в этой работе, могут быть использованы при разработке бесконтактного оптико-акустического метода контроля низких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейнгеро́в М. Л., Герло́вин Я. И. и Панкрато́в Н. А. Отрицательное оптико-акустическое явление. «Оптика и спектроскопия», 1956, № 1, стр. 1023.
2. Вейнгеро́в М. Л., Сивко́в А. А. и Мале́х Э. В. Анализ газов и паров, основанный на отрицательном оптико-акустическом явлении. «Оптика и спектроскопия», 1957, № 2, стр. 823.
3. Бресле́р П. И. Автореферат диссертации, ГОИ, 1962.
4. Горе́ляк Д. О. Вопросы создания оптико-акустического метода анализа жидкой фазы веществ. «Груды НИИ Теплоприбор», № 1, М., 1964, стр. 64.

ОЧИСТКА РТУТИ И МЕТОДЫ ЕЕ КОНТРОЛЯ

Для метрологических исследований необходима высококачественная ртуть, тщательно очищенная от механических и газообразных примесей амальгам металлов и примесей органического происхождения.

Как известно, ртуть добывают из обжигаемой при 500° С киновари, собирая испаряющуюся при этом ртуть в специальные конденсационные камеры.

Спектральными анализами установлено, что в киновари, кроме ртути, содержатся железо, хром, серебро, медь, цинк, германий, свинец и кобальт (реже — висмут, никель, галлий, кальций, сурьма, мышьяк, марганец). Наиболее типично содержание в заметных количествах меди, которая, наряду с цинком и серебром, находилась в растворах, отлагавших ртутные минералы. Присутствие некоторых других элементов, например, хрома и никеля, объясняется, наоборот, заимствованием их из окружающей среды: они характерны для ртутных месторождений, образовавшихся в ультраосновных породах или вблизи них [1].

Кроме того, в ртуть при огневой переработке киновари попадают и органические вещества, непосредственно соприкасающиеся со ртутью как в жидкой, так и в газообразной фазах. Способствуют загрязнению ртути органическими примесями и находящиеся в рудах углекислые вещества. Металлическая ртуть поглощает молекулы органических соединений (бензол, спирты, метан) [2] и при комнатной температуре.

При нормальной температуре ртуть взаимодействует с радикалами органических соединений [3], а также поглощает различные газы из окружающей среды, выделяя их обратно в случае перегрева [4].

Большинство металлов (Zn, Sn, Pb, Cd, Ag, Mg, Cu, Al, Ni, Pt), а также все щелочные и щелочноземельные металлы растворяются в ртути с образованием амальгам.

Существует много способов очистки ртути от механических примесей; как правило, все они сводятся к тщательной фильтрации ее через различные среды. Для этого используют фильтровальную бумагу, стеклянные фильтры, плотные ткани, марлю, замшу, оленью кожу, шелк [5]. В последнее время пользуются и методами «адгезионного кольца» и «золотого фильтра» [6].

Для освобождения ртути от растворенных в ней металлов и примесей органического происхождения применяют методы химической очистки, окисления примесей кислородом, электролитического рафинирования и дистилляции при пониженном давлении.

В литературе имеются рекомендации использовать для химической очистки: азотную кислоту [7]; смесь равных количеств азотной кислоты и азотнокислой окиси ртути, смесь равных частей азотной и серной кислот с хромовокислым калием, раствор хлорного железа [8]; азотнокислую закись ртути, раствор сернокислой окиси меди [9]; гипохлорит, бихромат

калия, перманганат калия, едкий натр, едкое кали, соляную кислоту, содержащую SO_2 [10]; смесь перманганата калия и серной кислоты, раствор цианистого калия, подкисленный раствор перекиси водорода, бромноватокислый калий [11]; гидросернистокислый натрий, бикарбонат натрия и гидроокись алюминия, сахарозу, бензол [12].

Растворенные в ртути неблагородные металлы удаляют, либо встряхивая ртуть с различными окислителями или кислотами, либо продувая через нее воздух; возможна комбинация этих методов. Окисление примесей кислородом воздуха, а также кислородом, специально полученным для этих целей, использовал ряд авторов [13]. Для контакта ртути с воздухом применяют метод барботирования: воздух пропускают через ртуть либо под давлением, либо за счет разрежения, создаваемого над ртутью.

Обработка ртути воздухом является или самостоятельной операцией, или ее совмещают с последующей вакуумной перегонкой.

При контакте воздуха с нагретой ртутью часть примесей, как правило, окисляется и всплывает на ее поверхность, окислы отделяют фильтрованием. В результате ряда работ установлено, что процесс очистки ускоряется в случае применения нагретого воздуха, обогащенного парами кислот. Например, при пропускании через ртуть в течение 10 ч нагретого до $150^\circ C$ воздуха полностью удаляют свинец.

Продувая в течение 12 ч горячий воздух, пропущенный предварительно через сосуд с дымящей соляной кислотой, ртуть полностью очищают от примесей олова [14].

Эффективен способ окисления примесей в ртути озоном [15]. Поскольку при воздействии озона может окисляться и сама ртуть, этот метод непригоден для получения высококачественных сортов ее.

Изучение литературных источников показывает, что наиболее эффективна химическая очистка с помощью аппаратов и колонок, позволяющих значительно увеличивать поверхность соприкосновения ртути с моющими средствами и реактивами. Так, например, по данным Гильдебранда при пропускании с определенной скоростью через раствор азотнокислой закиси ртути в различных колонках концентрированной амальгамы цинка, получают ртуть, в которой содержится не более одной весовой части Zn на 10 млрд. весовых частей ртути.

Система комплексной очистки ртути

В результате критического изучения литературных данных, а также сложившейся практики, предлагается система комплексной очистки ртути, блок-схема которой показана на рис. 1.

В качестве объекта исследования были использованы образцы стандартной ртути марок Р-1 и Р-3, предназначенные для приборостроения и вакуум—электротехники: два образца (1 и 2) марки Р-3 Акташского месторождения и один образец (3) марки Р-1 Никитовского месторождения. Эти образцы прошли одни и те же стадии очистки в соответствии с блок-схемой, причем, образец 3 был подвергнут восьмикратной дистилляции в вакууме, а два других — лишь пятикратной. Образцы 2 и 3 после комплексной очистки прошли масс-спектральный анализ на масс-спектрографе типа МИ2-1305 в печном источнике. Образец 3, прошедший все стадии более глубокой очистки, анализировали на изотопный состав на том же спектрографе со специальным источником*. Результаты исследования приведены в табл. 1 на стр. 181*.

* См. стр. 181.

В начальной стадии очистки ртуть многократно пропускали через фильтровальную бумагу для удаления органических примесей, замшу и стеклянные пористые фильтры. Затем ее загружали в колонку 4 (рис. 2) пятикаскадной автоматически действующей установки и обрабатывали последовательно 5%-ными растворами NaOH, затем KOH.

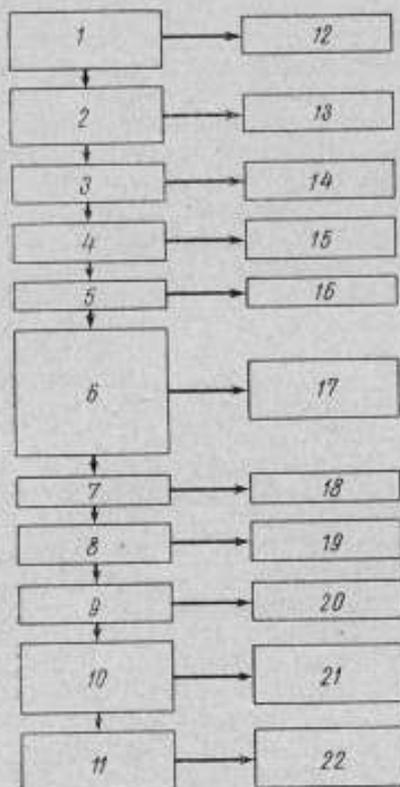


Рис. 1. Блок-схема комплексной очистки ртути.

1 — фильтрация (фильтровальная бумага, стеклянные фильтры, замша); 2 — обработка растворами щелочей NaOH и KOH; 3 — промывка водой; 4 — окисление примесей кислородом при нагреве; 5 — фильтрация; 6 — обработка растворами HNO₃, KBrO₃, Na₂S₂O₄, KMnO₄, H₂SO₄ + K₂Cr₂O₇; 7 — промывка водой; 8 — осушка; 9 — обезгаживание; 10 — пятикратная дистилляция в вакууме с продукцией; 11 — электрохимическая очистка; 12 — механические примеси; 13 — органические примеси; 14 — остатки раствора щелочи; 15 — неблагородные металлы; 16 — окислы неблагородных металлов; 17 — неблагородные металлы; 18 — остатки кислых растворов; 19 — остатки влаги; 20 — газовые примеси; 21 — следы неблагородных металлов и благородные металлы; 22 — остатки благородных металлов.

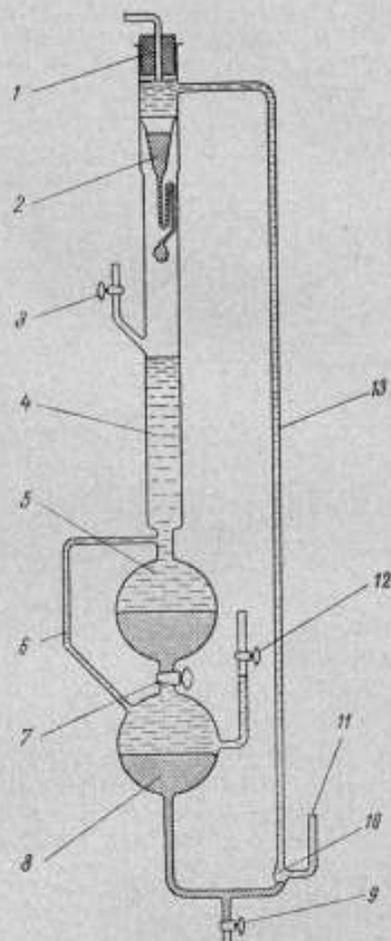


Рис. 2. Первый каскад автоматической установки для жидкостной очистки ртути.

1 — пробка капроновая; 2 — ртутный затвор с шариком (диспергатором); 3, 7, 9, 12 — краны; 4 — колонка; 5 и 8 — шаровые емкости; 6 и 10 — соединительная трубка; 10 — диспергатор; 11 — входной патрубок.

Принцип действия установки следующий. Через патрубок 11 в нее подают под напором воду, которая разбивает ртуть в диспергаторе 10 на мелкие капли и поднимает их в верхнюю часть трубки 13, где вода отделяется от ртути. Далее ртуть попадает в затвор 2, заканчивающийся шариком (диспергатором) и в виде мелких капель медленно падает в раствор щелочи, заполняющий колонку 4, после чего цикл очистки автома-

тически повторяется. Обработанную ртуть сливают через кран 9; установку промывают дистиллированной водой и затем снова загружают ртутью, которую промывают водой от остатков щелочных растворов.

От благородных металлов ртуть очищали методом перевода неблагородных металлов в их окислы на установке, схема которой показана на рис. 3. Ртуть помещали в четыре закрытых сверху полиэтиленовыми пробками 3 кварцевых цилиндра, установленных в водяном термостате 4 из органического стекла. Цилиндры соединяли между собой последова-

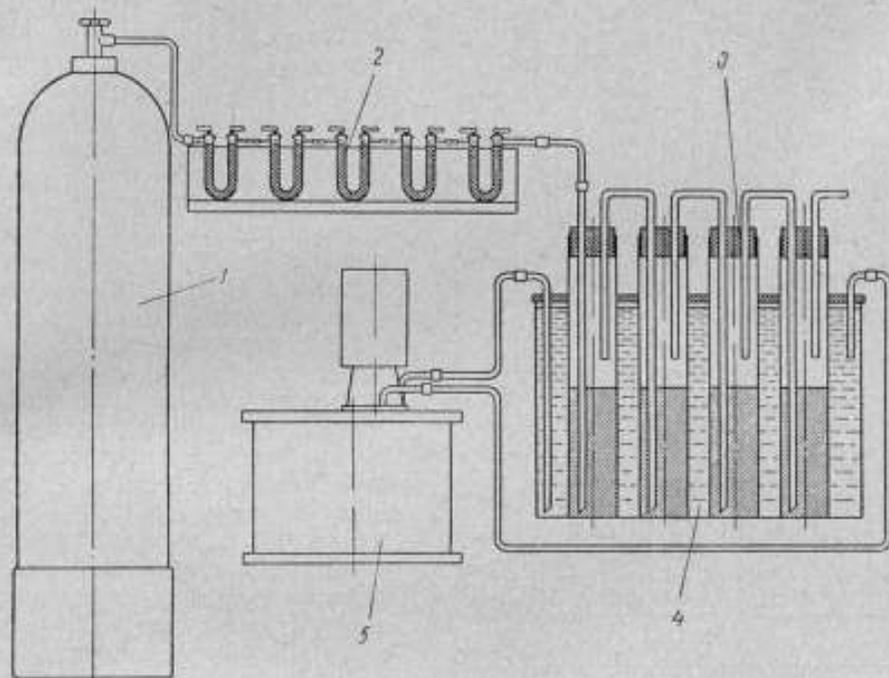


Рис. 3. Установка для окисления примесей благородных металлов.

1 — баллон с кислородом; 2 — система жидкостных поглотителей; 3 — кварцевый цилиндр с полиэтиленовой пробкой; 4 — водяной термостат; 5 — термостат Геплера.

тельно кварцевыми трубками. Циркуляцию воды, нагретой до 60°C , поддерживали в термостате 4 с помощью вспомогательного термостата Геплера 5. Кислород из баллона 1 предварительно проходил систему поглотителей 2, заполненных растворами перманганата калия и едкого кали, концентрированной серной кислотой, и барботировал через ртуть в течение 24 ч.

Образующиеся окислы благородных металлов всплывали на поверхность ртути и их отделяли от нее фильтрованием. Далее, чтобы удалить из ртути оставшиеся микроколичества благородных металлов, ее снова загружали в колонку 4 (рис. 2), где в качестве рабочих растворов применяли последовательно 5%-ный раствор HNO_3 , 10%-ный раствор HNO_3 , растворы KBrO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, KMnO_4 . Затем следовала стадия промывки ртути водой.

Поскольку при обработке ртути хромовой смесью ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) образуется значительное количество плотного осадка, который закупоривает отверстия в пробках кранов установки (рис. 2), ртуть подвергали

воздействию хромовой смеси на вибрационной установке (рис. 4). Для этого ее заливали в кварцевый цилиндр 3, внутри которого смонтирована кварцевая мешалка 2 с 24 лопастями, непрерывно встряхиваемая электромотором 10 через эксцентрик 9, амортизатор 8, подвижную стойку 7 и пружину 6. Мешалка укреплена в подвижной стойке эластичным цапговым зажимом 4. Электромотор жестко соединен со станиной 1 четырьмя стойками 11.

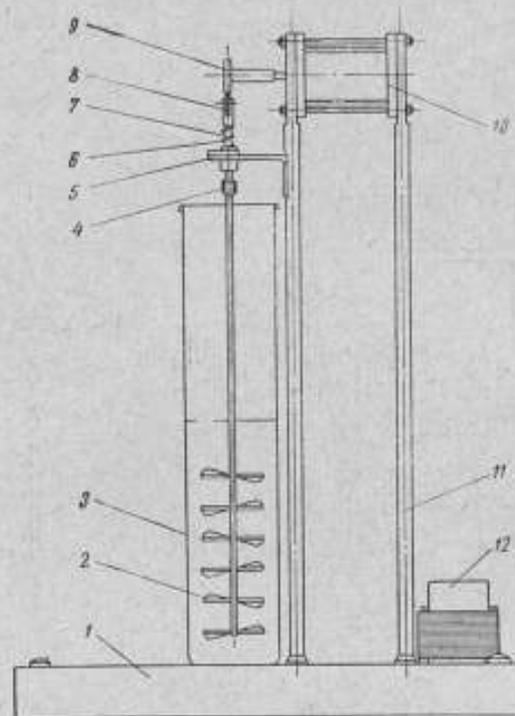


Рис. 4. Вибрационная установка для обработки ртути хромовой смесью.

1 — станина; 2 — кварцевая мешалка; 3 — кварцевый цилиндр; 4 — цапговый зажим; 5 и 11 — упорные стойки; 6 — пружина; 7 — подвижная стойка; 8 — амортизатор; 9 — эксцентрик; 10 — электромотор; 12 — трансформатор.

нагревали до 380—400° С. Пары ртути, проходя нагретую приблизительно до 500° С трубку 1, попадали в шариковый холодильник 3, конденсировались в нем и конденсат через затвор 5 стекал в резервуар 6. Перегрев паров ртути в трубке 1 приблизительно до 500° С способствовал глубокой степени дегазации. Сферический кварцевый поплавок 8, который во время дегазации также нагревался до 500° С, препятствовал проникновению паров ртути в левую часть системы. После 5—6 ч прогрева и непрерывной дистилляции ртути охлаждали поплавок, трубку 1 и приемник 9, который во время дегазации нагревался до высокой температуры, а ртуть из резервуара перегоняли в приемник. Часть ртути (средняя фракция) при этом конденсировалась в трубке 1, стекала к поплавку, приподнимая его, и попадала в приемник. Другая часть ее (тяжелая фракция) конденсировалась в трубке 7 и возвращалась в резервуар; легкая фракция конденсировалась в наклонной трубке 2 и попадала в холодильник 3.

Сверху ртуть заливали равным объемом хромовой смеси, и при вращении электромотора со скоростью 180 об/мин система механически вибрировала в течение 4—5 ч.

Образующиеся на поверхности ртути окислы благородных металлов отфильтровывали. Ртуть промывали дистиллированной водой, которую перегоняли трижды в специально изготовленном для этой цели кварцевом дистилляторе и заливали в испаритель 5 кварцевой установки для осушки ртути (рис. 5). Испаритель соединяли с приемником 2 через электронагреватель 11. В системе создавали вакуум 100—120 мм рт. ст.

Чтобы удалить из ртути растворенные газы, ее обезгаживали в специально сконструированном кварцевом дегазаторе (рис. 6).

Ртуть заливали в резервуар 6 дегазатора через трубку 4, верхний конец которой герметично закрывали специальной пробкой. В приборе создавали вакуум и ртуть в резервуаре 6

Используя такую конструкцию дегазатора, отбирали 200—250 см³ средней фракции ртути, в которой не содержалось легко- и трудноперегоняемых примесей. Поскольку обычными химическими методами не удается очистить ртуть от группы благородных металлов, совмещают химическую очистку с последующей перегонкой в вакууме, которая основана на использовании различия упругости паров металлов-примесей и ртути при их температуре кипения.

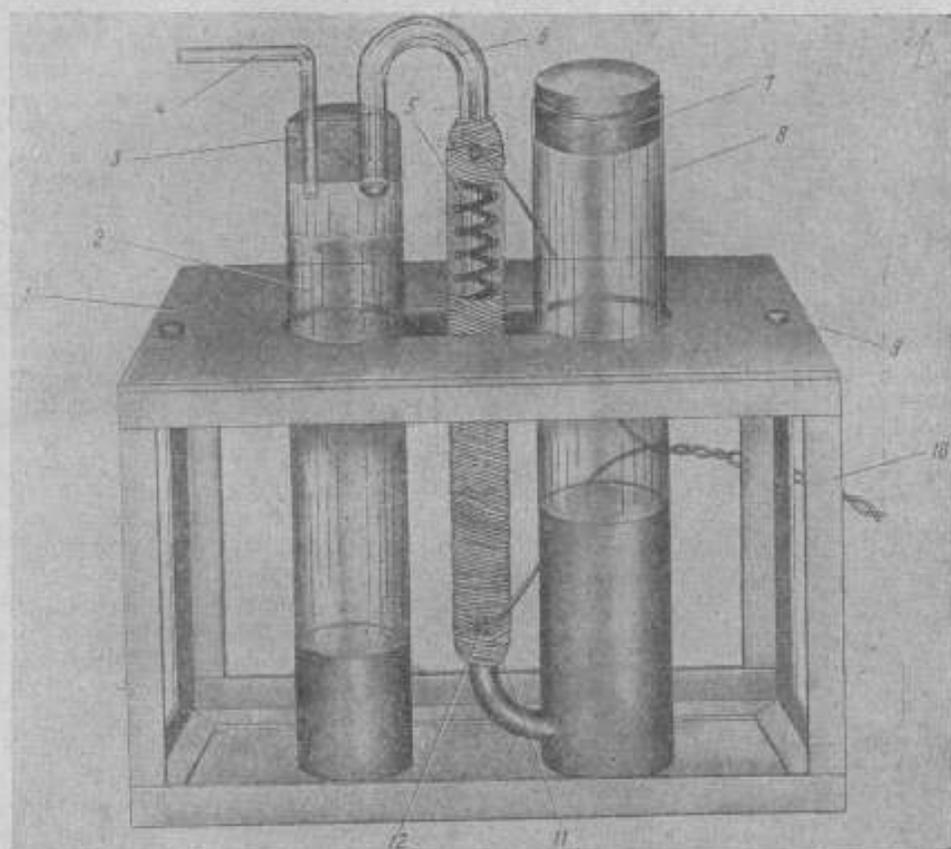


Рис. 5. Установка для осушки ртути.

1 — крышка; 2 и 8 — кварцевые цилиндры; 3 и 7 — полиэтиленовые пробки; 4 — патрубок; 5 — испаритель; 6 — соединительная трубка; 9 — винт; 10 — корпус; 11 — электронагреватель; 12 — зажимной контакт.

В связи с тем, что подавляющее большинство примесей, сопутствующих ртути, имеет более высокие температуры кипения, чем ртуть, ее пары можно отделять, оставляя примеси в кубовом остатке реторты.

Однако значительное накопление этих примесей во время перегонки нежелательно, так как загрязняющие ртуть металлы (мышьяк, цинк и кадмий), которые образуют летучие окислы, перегоняющиеся со ртутью, собираются на ее кипящей поверхности в виде пленок, и при кипении пары ртути могут увлечь их в холодильник, а оттуда — в конденсат. Наиболее эффективным дополнением к перегонке в вакууме считают одновременное

окисление примесей кислородом воздуха, пропускаемого в виде мельчайших пузырьков через ртуть.

Впервые этот метод предложил Г. Хьюлетт в 1900 г. [17].

На рис. 7 показано устройство из кварца, использованное для перегонки ртути в вакууме, работающее следующим образом. В колбу 5 заливают ртуть, прошедшую предварительную очистку, вставляют капилляр 6 с краном 7 для

подачи и регулирования расхода воздуха. Приемник 9 присоединяют к вакуум-насосу и шлифовым соединением — к холодильнику. Затем включают электронагреватель 4 и пропускают через капилляр такое количество пузырьков сухого воздуха, которое не приводит к перебору ртути в холодильник, и одновременно отгоняют ртуть. Пары чистой ртути конденсируются в холодильнике 8 и стекают в приемник 9.

В настоящее время существуют два мнения о значении вакуумной перегонки ртути при современных схемах ее очистки.

Одни исследователи видят в вакуумной перегонке наилучший способ очистки ртути от примесей [18], другие [19] считают, наоборот, что этим способом ртуть нельзя полностью очистить от золота, не говоря о кадмии, цинке и некоторых других металлах.

Работы со ртутью, искусственно загрязненной свинцом, висмутом, оловом,

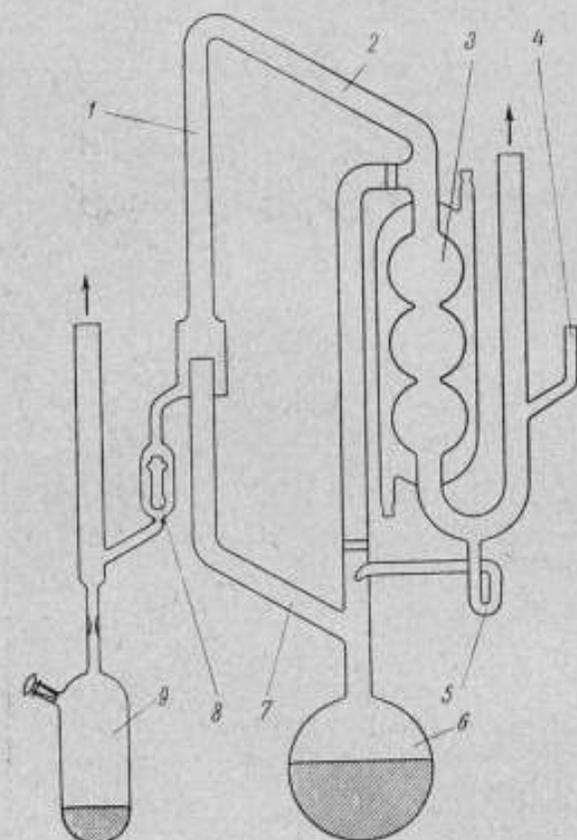


Рис. 6. Кварцевый дегазатор.

1 — трубка для перегрева и последующей конденсации паров ртути; 2 — наклонная трубка; 3 — шариковый холодильник; 4 — трубка для заливки ртути; 5 — ртутный затвор; 6 — резервуар дегазатора; 7 — конденсационная трубка; 8 — поплавок; 9 — приемник.

натрием и медью, показали, что даже при двенадцатикратной перегонке возможен переход этих металлов в приемник. Поэтому для получения высокочистой ртути необходима стадия электрохимической очистки.

Электрохимические методы очистки ртути основаны на различии потенциалов выделения ртути и ее примесей и отличаются один от другого, как правило, выбором электролита и конструктивным исполнением. При этом элементы с потенциалом ниже, чем у ртути (висмут, сурьма, мышьяк, цинк, железо, олово и свинец), переходят в раствор; элементы с потенциалом выше, чем у ртути (платина, серебро, золото), являющейся анодом, остаются в ней.

Схема рафинирования по методу анодного растворения заключается в следующем: ртуть для очистки наливают в стеклянную ванну, внутри которой установлена вторая, меньшая по размерам ванна, предназначенная для сбора ртути с катода. Обе ванны заполняют электролитом (2%-ным раствором азотной кислоты или смесью 5 весовых частей азотной кислоты, 5 весовых частей серной кислоты и 90 весовых частей воды). Электролит

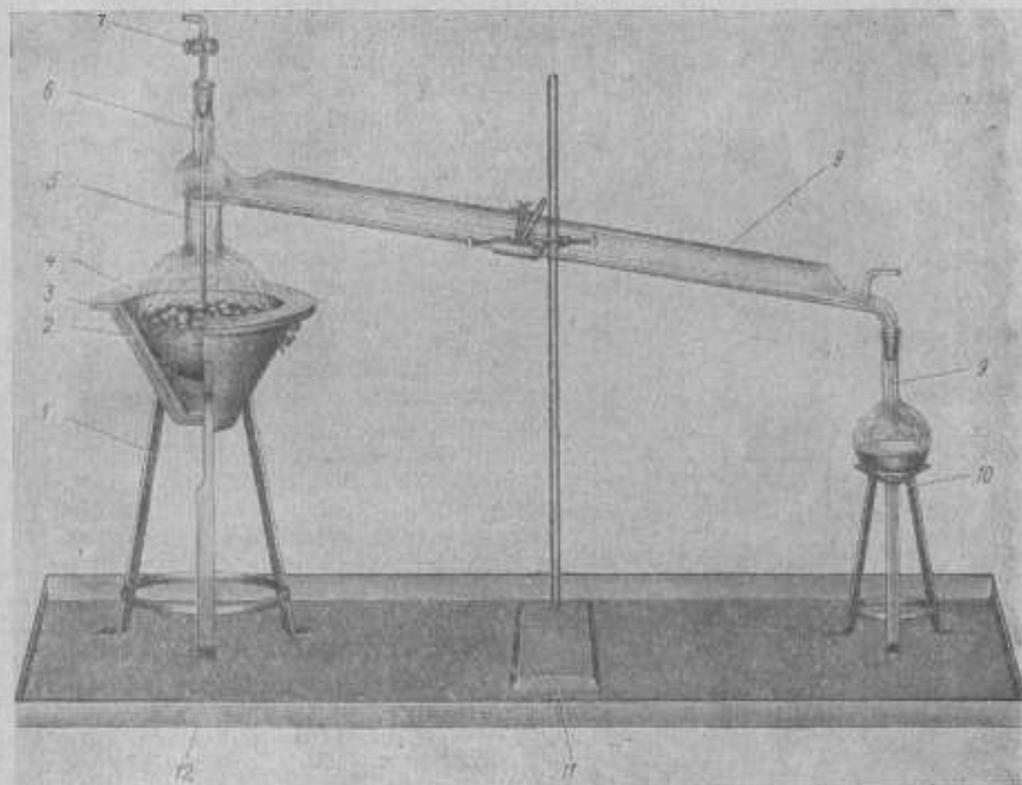


Рис. 7. Устройство для вакуумной дистилляции ртути.

1, 10, 11 — держатели; 2 — спираль; 3 — термоизоляция; 4 — электронагреватель; 5 — колба перегонная; 6 — капилляр; 7 — кран; 8 — холодильник; 9 — приемник; 12 — поддон.

и анодную ртуть непрерывно перемешивают мешалкой, вращаемой электромотором. Плотность тока поддерживают в пределах $0,2 \text{ а/дм}^2$ анодной поверхности.

В качестве электролита иногда применяют раствор соды или едкого натра и различные ртутные соли; в качестве анода — графитовые электроды, нержавеющую сталь и платину.

Препятствием при электролитическом методе рафинирования являются ограниченные возможности в выборе электролита. Так, сульфат закиси ртути и хлористая ртуть почти нерастворимы; сульфат окиси ртути легко гидролизуются с образованием нерастворимого основного сульфата окиси ртути $[\text{Hg}(\text{HgO}_2)\text{SO}_4]$; сулема и цианистая ртуть умеренно растворимы, но почти не ионизируются. Кремнефтористая ртуть растворима и является хорошим проводником, но легко восстанавливается на катоде до нераство-

ривой соли закисной ртути. Йодистокалиевая окись ртути хорошо растворима, но относительно дорога и легко разлагается в связи с образованием нерастворимых йодидов некоторых примесей, находящихся в рафинируемой ртути. Азотнокислая закись ртути образует на поверхности анода пленку, не проводящую ток.

Единственным электролитом, свободным от перечисленных недостатков, является перхлорат закиси ртути. При рафинировании металлы, менее благородные чем ртуть, переходят в раствор, а более благородные остаются на аноде в том случае, если будет поддерживаться низкая плотность тока.

Анодное окисление примесей ртути автор проводил на полуавтоматической трехкаскадной кварцевой установке (рис. 8), действующей по принципу непрерывно обновляющейся поверхности анода.

Ртуть из делительной воронки 1 для рафинирования заливают в колонку с электролитом 7 на поверхность ртутного анода 6 каскада *a*. В момент соприкосновения с анодом ртуть, входящая в амальгамы, быстро окисляет неблагородные металлы. Окислы растворяются и осаждаются на поверхности анода, а чистая ртуть опускается вниз и перетекает в каскады *b* и *в*.

Особая конструкция катода 5 позволяет удерживать амальгамы, иногда образующиеся в процессе очистки. В качестве третьего каскада *в* использован пористый алундовый тигель 12, заполненный на $\frac{3}{4}$ объема ртутью. Тигель подвешен на кварцевых держателях 10 и 13 коаксиально кварцевому сосуду 11, заполненному электролитом 14.

В качестве электролита применяли смесь из 120 г окиси ртути и 230 см³ дистиллированной воды; в последнюю добавляли 160 см³ 70%-ной хлорной кислоты. Скорость протекания ртути через систему поддерживали в пределах 200—250 см³/ч.

Оценки степени чистоты ртути
Ртуть принадлежит к веществам, оценка степени чистоты которых до сих пор затруднительна.

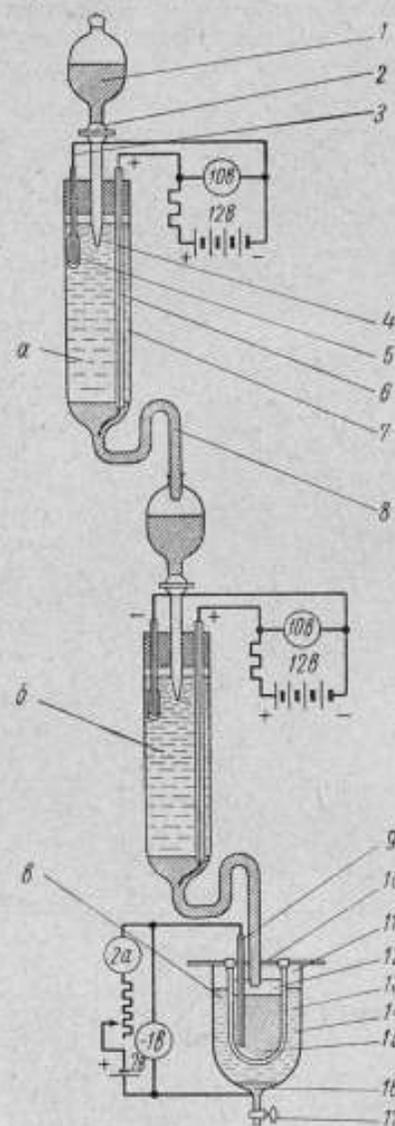


Рис. 8. Установка для анодного окисления примесей ртути.

1 — воронка; 2 и 17 — краны; 3 — платиновая проволока; 4 — капилляр; 5 и 9 — катод; 6 и 16 — анод; 7 — колонка с электролитом; 8 — ртутный затвор; 10 и 13 — кварцевые держатели; 11 — кварцевый сосуд; 12 — алундовый тигель; 14 — электролит; 15 — ртуть; *a*, *b*, *в* — каскады.

Известно, что наличие в ртути следов свинца и висмута приводит к образованию черных полос на фарфоре.

Очищенная ртуть теряет свой блеск, и на ее поверхности образуется пленка, если к ней добавлено по 0,001% вес. олова, цинка, меди, сурьмы, кадмия, мышьяка, висмута или свинца, тогда как серебро и золото не влияют на ее внешний вид. Известно также, что поверхность ртути тускнеет в том случае, если на 100 млн. весовых частей ее приходится следующее число весовых частиц, одного из элементов: 6—9 цинка, 9 меди, 18 свинца или 15 олова [20].

Следовательно, изменение вида поверхности ртути, обусловленное наличием в ней примесей окисляющихся металлов, является чувствительным индикатором. Однако этот метод не определяет природу загрязнений.

К сожалению, при очень малом содержании примесей в ртути (10^{-5} — 10^{-6} % вес.) ни химический анализ, ни спектральные методы или методы, основанные на измерении э. д. с., не могут быть применены для получения надежных количественных данных о содержании примесей, и вопрос об анализе ртути, содержащей загрязнения в малых количествах, пока остается еще нерешенным.

Свойство загрязненной ртути образовывать пленки или оставлять следы на бумаге и фарфоре положено в основу определения по ГОСТ 4658—49 степени чистоты ртути марок Р-1, Р-2 и Р-3.

Наиболее надежная и чувствительная методика определения примесей в ртути, основанная на использовании дифенилтиокарбазона (дитизона), была разработана Ю. Чершковым и В. Горюшиной [21] и использована автором для анализа трех образцов ртути, прошедшей очистку (рис. 1).

Дитизон дает со многими металлами, окрашенные в яркие цвета внутрикомплексные соединения, хорошо растворимые в хлороформе, четыреххлористом углероде и других органических растворителях [22]. С помощью дитизона можно определить свинец, висмут, цинк и серебро, если каждого из них содержится в ртути не менее $2 \cdot 10^{-2}$ % вес. Обязательным условием успешного проведения анализа является чистота исходных веществ: дитизона, органических растворителей, реактивов, употребляемых для приготовления стандартных растворов, и дистиллированной воды трехкратной перегонки из кварцевого дистиллятора. В связи с большой чувствительностью реакции взаимодействия дитизона с ионами металлов все работы с ним, а также хранение реактивов и дистиллированной воды, проводили в специальной кварцевой посуде. Применяемые для анализа реактивы предварительно анализировали на содержание в них определяемых металлов; колориметрические кюветы тщательно промывали сначала дистиллированной водой, а затем раствором дитизона до прекращения изменения его окраски при встряхивании в кювете.

Дитизон очищали от примесей и от продуктов окисления следующим образом: 10 мг дитизона растворяли в 50 мл четыреххлористого углерода встряхиванием в делительной воронке. К полученному раствору добавляли 100 мл раствора аммиака (1 : 200) и воронку снова встряхивали. В результате получали аммиачный раствор дитизона, окрашенный в оранжевый цвет, а продукты окисления его оставались в четыреххлористом углероде, который сливали из воронки. К аммиачному раствору дитизона приливали 50 мл чистого четыреххлористого углерода, раствор слегка подкисляли соляной кислотой и встряхивали, вследствие чего дитизон снова переходил в четыреххлористый углерод, окрашивая его в зеленый цвет. После разделения этих растворов дитизон многократно промывали дистиллированной водой и хранили под слоем сернистой кислоты в темной посуде. Полученный раствор содержал 0,01% дитизона и являлся исходным для последующих анализов.

Реактивы, а также дистиллированную воду непосредственно перед употреблением очищали дитизоном. Для этого нужный раствор наливали в делительную воронку и к нему прибавляли несколько миллилитров 0,005%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде (этот раствор получали разбавлением четыреххлористым углеродом очищенного исходного 0,01%-ного раствора дитизона); смесь тщательно взбалтывали, давали ей отстояться и затем сливали раствор дитизона. Экстрагирование примесей из данного раствора небольшими порциями дитизона повторяли до тех пор, пока окраска после его взбалтывания не переставала изменяться.

Поскольку дитизиновый метод определения примесей в ртути требует последующего колориметрирования, для этой цели был использован универсальный фотоколориметр типа «Анализ-1», успешно прошедший государственные испытания в 1964 г. [23, 24]. Поглощение света исследуемыми растворами измеряли сравнением со стандартным раствором в кювете. Кювету с исследуемым раствором и соответствующим образцом для сравнения помещали в рабочую камеру фотоколориметра в подвижной каретке, которая перемещалась в горизонтальном направлении; при этом в пучок лучей поочередно вводили либо исследуемый раствор, либо образец сравнения. При анализе растворов использовали набор кювет от прибора ФЭК-Н, что позволило исследовать растворы с толщиной слоя от 1 до 50 мм при рабочем объеме жидкости от 0,5 до 25 см³. Предварительно прибор градуировали по стандартным растворам и строили калибровочные кривые для определения концентраций определяемых элементов.

Определение примеси свинца и висмута в ртути

Для анализа на содержание свинца и висмута, определяемых суммарно, навеску ртути около 0,5 г помещали в кварцевую чашку и растворяли в 2 мл азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³). Полученный раствор азотнокислой ртути упаривали досуха на водяной бане (чашку накрывали опрокинутой над ней воронкой), после чего осторожно подсушивали остаток в чашке на сетке, а затем отгоняли избыток ртути на открытом пламени горелки. Для создания дополнительной тяги воронку присоединяли капровой трубкой к водоструйному насосу. Остаток растворяли в 0,01 н. соляной кислоте, и раствор переносили в мерную колбу Эрленмейера. Чашку обмывали той же кислотой, и объем раствора доводили до 10 мл. К раствору добавляли две капли лимонной кислоты, две капли 25%-ного аммиака, 1 мл раствора цианистого калия и 5 см³ раствора дитизона. Затем содержимое колбы тщательно взбалтывали в течение 30 сек.

В другую такую же мерную колбу наливали 10 мл 0,01 н. соляной кислоты и остальные реактивы в тех же количествах, что и в первой колбе, затем добавляли из микробюретки стандартный раствор свинца и колбу встряхивали. После отстаивания эмульсии сравнивали окраски дитизонатов в обеих колбах. Для этого их содержимое наливали в две одинаковые кварцевые кюветы и колориметрировали. Стандартный раствор свинца добавляли до уравнивания окраски растворов дитизонатов в обеих кюветах.

Объем как водных фаз колориметрируемого и стандартного растворов, так и четыреххлористого углерода в пробах брали одинаковым.

Для анализа применяли специальные реактивы: раствор лимонной кислоты (10 г в 100 мл дистиллированной воды); раствор цианистого калия (5 г в 100 мл дистиллированной воды); 0,001%-ный раствор дитизона, приготовленный и очищенный, как указано выше, и типовой раствор свинца, приготовленный следующим образом: 0,1598 г азотнокислого

свинца растворяли в мерной литровой колбе, добавляли 0,5 мл азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³) и разбавляли в мерной колбе дистиллированной водой до полного объема. 20 мл полученного раствора разбавляли в мерной колбе до 200 мл. Полученный раствор содержал 10γ свинца в 1 мл.

Определение примеси цинка в ртути

Навеску ртути около 0,5 г помещали в кварцевую чашку и растворяли в 2 мл азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³). Раствор азотнокислой ртути упаривали досуха на водяной бане, затем операции повторяли, как при определении примеси свинца. Остаток после отгонки растворяли в соляной кислоте (1:1), и полученный раствор упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в 0,5 н. соляной кислоте, и раствор переносили в мерную колбу; смывая чашку той же кислотой, доводили объем до 5 мл. Затем добавляли 5 мл 25%-ного раствора уксуснокислого натрия, 1 мл 5%-ного раствора тиосульфата натрия, 5 мл 0,002%-ного раствора дитизона. Содержимое колбы встряхивали в течение 30 сек и окраску слоя четыреххлористого углерода, который в зависимости от содержания цинка имел голубоватый или красно-фиолетовый цвет, сравнивали с окраской стандартного раствора.

Для приготовления стандартного раствора во вторую колбу наливали 5 мл 0,5 н. соляной кислоты и добавляли к ней те же самые реактивы и в таких же количествах, что и в первой колбе. В полученную смесь небольшими порциями приливали типовой раствор хлористого цинка, содержащий 0,01 мг цинка в 1 мл раствора.

После встряхивания в течение 30 сек сравнивали окраску слоев четыреххлористого углерода в обеих колбах; типовой раствор во вторую колбу добавляли до тех пор, пока окраска растворов дитизоната цинка в сосудах не становилась одинаковой.

Определение примеси серебра в ртути

Навеску ртути приблизительно 0,5 г растворяли в 2 мл азотной кислоты, свободной от хлора, и получали сухой остаток так же, как для цинка и свинца. Полученный остаток растворяли при нагревании в 3 мл 15%-ной азотной кислоты и для предотвращения окисления дитизона окислами азота при титровании добавляли в раствор небольшое количество кристаллической мочевины. Полученный раствор сливали в делительную воронку; кварцевый тигель смывали 10 мл дистиллированной воды, которую переносили в ту же воронку, и содержащееся в растворе серебро титровали дитизоном, титр которого устанавливали в день анализа. Для этого в делительную воронку микропипеткой отбирали последовательно 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мл типового водного раствора азотнокислого серебра, слегка подкисленного азотной кислотой, содержащего 10γ серебра в 1 мл раствора, и титровали 0,005%-ным раствором дитизона, приливая его из микробюретки по 0,5 мл до появления зеленого окрашивания четыреххлористого углерода.

Чтобы более четко выявить конец титрования, каждую предыдущую порцию раствора дитизона, окрашенную в желтый цвет дитизонатом серебра, сливали в другую делительную воронку.

После извлечения из анализируемого раствора всего серебра и следов ртути, которая в этих условиях также дает соединения с дитизоном, весь раствор собирали во второй воронке, в которой отделяли серебро от ртути. Для этого раствор дитизонатов серебра и ртути в четырех-

Определяемый элемент	Содержание элемента (% вес.) в образцах ртути					
	Образец 1		Образец 2		Образец 3	
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
Pb и Bi (суммарно)	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Zn	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Ag	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Cu	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$

хлористом углероде дважды обрабатывали смесью 5 мл 2%-ного раствора роданистого калия и 1 мл 1%-ной серной кислоты, энергично встряхивая. Обе порции раствора, в которых находилось все серебро, промывали в делительной воронке чистым четыреххлористым углеродом, переносили их в фарфоровую чашку, в которой раствор упаривали досуха, и затем для разрушения роданида серебра полученный остаток смачивали 2 мл серной кислоты (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) и нагревали до полного прекращения выделения дыма.

Сухой остаток растворяли при нагревании в 3 мл 15%-ной азотной кислоты, добавляли в раствор небольшое количество кристаллической мочевины и переносили его в делительную воронку. Чашку смывали 10 мл дистиллированной воды, которую сливали в ту же воронку. Полученный таким образом раствор чистого азотнокислого серебра, не содержащий ртути, титровали раствором дитизона, приливая его порциями по 0,1 мл. После приливания порции дитизона и встряхивания раствору давали отстояться и, если после этого четыреххлористый углерод оказывался окрашенным в желтый цвет, полученный раствор дитизоната серебра сливали, а водный раствор азотнокислого серебра промывали несколькими каплями четыреххлористого углерода и продолжали титрование дитизоном до тех пор, пока одна из порций его не окрашивалась в зеленовато-желтый цвет, указывающий на конец титрования. Для окончательной проверки зеленовато-желтый раствор дитизона сливали, водную фазу промывали несколькими каплями чистого четыреххлористого углерода и добавляли в нее несколько капель раствора дитизона. Если после энергичного встряхивания и отстаивания раствор дитизона оставался зеленым, считали, что конец титрования определен верно. По количеству израсходованного раствора дитизона известного титра и по навеске ртути, взятой для анализа, определяли концентрацию серебра в ртути.

Определение примеси меди в ртути

Ртуть на содержание в ней меди анализировали родано-пиридиновым методом. Для этого навеску ртути около 0,5 г растворяли в кварцевом стаканчике в 5 мл кипящей азотной кислоты. После растворения содержимое стаканчика кипятили еще в течение 2—3 мин; раствор охлаждали, нейтрализовали аммиаком (1:1), приливали 10 мл 50%-ного раствора роданистого калия и осторожно, по каплям, добавляли азотную кислоту (1:1), доводя раствор до слабокислой реакции (проба на лакмус). Полученный раствор переносили в мерную колбу, добавляли 0,5 мл пиридина; раствор перемешивали, приливали в него 2 мл четыреххлористого углерода

и снова перемешивали. Желтую окраску четыреххлористого углерода, обусловленную присутствием в нем меди, сравнивали с окраской стандартного раствора в кварцевых кюветках фотоколориметра. Для этого во вторую колбу наливали 5 мл 50%-ного раствора роданистого калия, добавляли азотной кислоты (1 : 1) до слабокислой реакции (проба на лакмус) и 0,5 мл пиридина. Затем приливали столько дистиллированной воды, чтобы уравнивать объем водной фазы в обоих сосудах. После этого во вторую колбу приливали 2 мл четыреххлористого углерода и из микробюретки добавляли типовой водный раствор сернистой меди (в 1 см³ которого содержалось 0,02 мг меди) до тех пор, пока окраска слоев четыреххлористого углерода в обоих цилиндрах не становилась одинаковой. По количеству использованного типового раствора сернистой меди и по величине навески ртути рассчитывали концентрацию меди, растворенной в ртути.

Содержание примесей в образцах ртути до и после очистки приведено в таблице. Из анализа ее следует, что при использовании предложенной схемы очистки и метода анализа некоторых примесей в ртути можно определить содержание этих элементов, если концентрация каждого из них находится в пределах $1,6 \cdot 10^{-4}$ — $2,2 \cdot 10^{-4}$ % вес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников С. Ртуть. М., Металлургияиздат, 1951, стр. 51.
2. Kossel V. Z. f. Elektrochemie, 1931, № 37, S. 642.
3. Rohr W. Y. Amer. Chem. Soc., 1932, № 54, p. 9.
4. Птицын С. Выделение и поглощение газов ртутью. ЖТФ, 1935, № 2, стр. 331.
5. Стромберг А., Быков И. Повышение производительности мокрого метода очистки ртути. «Заводская лаборатория», 1953, № 19, стр. 171.
6. Espe W. Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, 1959, № 1, S. 596.
7. Hulet A., Minchin D. Phys. Review, 1905, v. 21, p. 388.
8. Эспе В. Технология электровакуумных материалов. ИЛ, 1962, стр. 342.
9. Kowsik R. Indian J. Physics, № 9, p. 21.
10. См. стр. 529 (6).
11. Каракин Ю. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1947, стр. 124.
12. Fuschillo N. Improved Method for cleaning mercury Review of Sci. Instruments, 1956, № 27, v. 6, p. 411.
13. См. стр. 593 (6).
14. См. стр. 592 (6).
15. Розанов Н. Сборник Трудов ГИРЕДМЕТ, М., Металлургияиздат, 1959, № 1, стр. 779.
16. Пугачевич П. Техника работы со ртутью в лабораторных условиях. М., Госхимиздат, 1961.
17. См. стр. 382 (7).
18. Стронг Д. Практика современной физической лаборатории, М., Гостехиздат, 1948.
19. Брауэр Г. Руководство по препаративной неорганической химии. М.—Л., ИЛ, 1956.
20. См. стр. 30 [16].
21. Черников Ю., Горюшина В. Сборник Трудов ГИРЕДМЕТ, М., Металлургияиздат, 1941, стр. 37.
22. Маркова А. Очистка дитизона при определении микроколичества металла. «Заводская лаборатория», 1958, № 9.
23. Кузьменков Л. и др. Новый прибор для люминесцентного и колориметрического анализа. «Заводская лаборатория», 1965, № 6.
24. Кузьменков Л. и др. Прибор для люминесцентного определения микроколичества вещества. «Приборы и средства автоматизации». № 11. М., изд. «Оптиприбор», 1964.

АБСОЛЮТНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ РТУТИ

Современная советская метрология не располагает достоверными отечественными данными о плотности ртути при температуре 20°C и давлении 1 атм , хотя ртуть часто используют во многих прецизионных исследованиях в качестве образцового вещества, точное знание плотности которого крайне необходимо.

В настоящее время в качестве исходных констант применяют значения плотности ртути, основанные на результатах работ, выполненных либо отечественными учеными в середине прошлого столетия [1], либо полученными относительным методом зарубежными исследователями [2, 3].

Значения плотности ртути, определенные сравнением с плотностью воды при различных температурах, включают в себя все погрешности в определении ее плотности.

Из опубликованных работ следует, что приведенные в них значения плотности ртути, соответствующие нормальным условиям, получены, как правило, расчетным путем, исходя из экспериментальных данных при 0°C . У разных исследователей указанные значения расходятся между собой в четвертом знаке после запятой. Причинами этого являются:

- а) различная степень очистки разных образцов ртути;
- б) различие в изотопном составе образцов;
- в) варьация исходных значений плотности ртути при 0°C у разных исследователей;

г) несоответствие между собой формул перехода для пересчета значения плотности ртути при других температурах. Как правило, пересчетные формулы составлены для больших температурных интервалов и потому дают лишь приближенные значения плотности.

Данные определения плотности ртути различными исследователями приведены в табл. 1.

На VII Генеральной конференции по мерам и весам в 1927 г. (Париж) было рекомендовано значение плотности ртути при 0°C равное $13,595\text{ г/см}^3$. В работах VIII и IX Генеральных конференций в 1933 и 1948 гг. (Париж) это значение было уточнено и принято равным $13,5951\text{ г/см}^3$ при 0°C . Однако какие исходные данные были положены в основу при определении этой величины, а также какими коэффициентами в формуле расширения ртути предпочтительнее пользоваться при переходе на другие температуры, на конференциях установлено не было.

В СССР для подавляющего большинства измерений в качестве нормальной принята температура 20°C . В 1954 г. впервые в советской метрологической практике плотность ртути трех образцов отечественных месторождений была определена относительным методом при нормальных условиях [4]. Однако для метрологических измерений давления ртутными барометрами и взаимного сравнения их показаний необходимо знать абсолютное значение плотности ртути при 20°C и давлении 1 атм с относительной погрешностью не хуже $1 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 1

Результаты определения плотности ртути разными исследователями

Автор	Год	Метод исследования	Число образцов	Средняя плотность ртути, g/cm^3	Температура, $^{\circ}C$
Купфер А.	1829	Пикнометрический относительный	1	13,5958	0
Вильд Г.	1868	Гидростатический относительный	1	13,5956	0
Реньо М.	1847	Пикнометрический относительный	3	13,59593	0
Фолькман П.	1881	Пикнометрический относительный	2	13,59529	0
Марек М.	1883	Гидростатический относительный	5	13,59564	0
Тизен М., Шеел К.	1898	Гидростатический относительный	1	13,59545	0
Шеел К., Бланкенштейн Ф.	1924	Гидростатический относительный	2	13,59549	0
Батака Т., Казадо Л.	1936	Пикнометрический относительный	2	13,59539	0
Иплиц М.	1954	Пикнометрический относительный	2	13,545839	20
Кук А., Стоун Н.	1957	Гидростатический абсолютный	4	13,545892	20
Кук А., Стоун Н.	1961	Пикнометрический абсолютный	4	13,545884	20

Прецизионные измерения плотности ртути абсолютным методом впервые были осуществлены английскими учеными А. В. Куком и Н. В. Стоуном методами вытеснения [5] и заполнения [6] правильно образованных тел (кубов из карбида вольфрама с кобальтом — в первом случае и кварца — во втором).

Из указанных работ следует, что найденное авторами значение плотности ртути может быть достоверно гарантировано лишь с погрешностью не выше $1 \cdot 10^{-6}$, в то время как они считали ее определенной с погрешностью $1 \cdot 10^{-6}$ и при нормальных условиях равной $13,545892 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Однако в связи с отсутствием в отечественной метрологической практике достоверных отечественных значений плотности ртути при нормальных условиях, найденных на основе абсолютных измерений, решением Метрологического бюро ВНИИМ от 26 декабря 1961 г. рекомендовано было считать наиболее надежным значение плотности ртути, равное $13,545892 \pm \pm 0,000007 \text{ г/см}^3$, определенное английскими учеными А. В. Куком и Н. В. Стоуном. Одновременно перед ВНИИМ была поставлена задача определить плотность ртути при нормальных условиях с погрешностью,

обусловленной возможностями современных отечественных средств измерений массы и объема.

Для этого были использованы три образца ртути отечественных месторождений. Поскольку на плотность ртути большое влияние оказываются содержащиеся в ней различные примеси, а также неопределенность изотопного состава, первой стадией этой работы явилась комплексная прецизионная очистка образцов ртути*. Их изотопный состав при этом фиксировали до и после очистки.

В настоящее время известны два главных метода прецизионного измерения плотности жидких сред: метод гидростатического взвешивания и метод пикнометрический.

Д. И. Менделеев, сравнивая эти методы, еще в 1865 г. указывал на ряд существенных недостатков метода гидростатического взвешивания и отдавал предпочтение пикнометрическому [7].

Известно, что плотность вещества может быть определена абсолютным методом из соотношения

$$\rho_{20^{\circ}} = \frac{m}{V_{20^{\circ}}}, \quad (1)$$

где $\rho_{20^{\circ}}$ и $V_{20^{\circ}}$ — плотность и объем вещества при 20°C ;
 m — масса этого вещества.

В настоящей работе был использован принципиально новый абсолютный пикнометрический метод. При этом, чтобы точно найти массу и объем ртути, взвешивали специально изготовленный разборный пикнометр, заполненный сначала ртутью с помещенным в нее эталоном объема, а затем пикнометр, заполненный только ртутью до определенной метки на капиллярной трубке. Внутренняя поверхность трубки предварительно была отшлифована и отполирована для получения постоянного внутреннего диаметра, равного $0,6753\text{ мм}$ по всей высоте капилляра.

Поставленная задача потребовала создания эталонов объема в виде специальных кварцевых кубов и определения их объемов с относительной погрешностью не ниже $1 \cdot 10^{-6}$. Для этого в 1959 г. на Ленинградском оптическом заводе были отлиты по две заготовки кубов из оптического плавленого кварца первой категории с номинальными размерами $100 \times 100 \times 100\text{ мм}$, $75 \times 75 \times 75\text{ мм}$ и $50 \times 50 \times 50\text{ мм}$ и сняты с них отжигом внутренние напряжения. Затем во ВНИИМ они были окончательно обработаны и доведены. Для обдирки заготовок был использован карборунд марки КЗ-100, а для шлифовки кубов — последовательно наждачные порошки марок М-40, М-28 и М-10. Полировкой смоляными полировальниками с добавкой полярита была достигнута чистота обработки поверхности выше 14-го класса. В процессе обработки поверхности куба плоскость граней, линейные размеры и углы периодически контролировали с помощью интерферометров типов «БОП», «Кёстерс» и гониометра ГС-5.

Измерение двугранных углов куба с длиной ребра 100 мм

Известно, что предельная погрешность измерения двугранных углов многогранников гониометрами высших классов точности равна $\sim 2''$.

При измерении всех 12 углов кварцевого куба с помощью гониометра относительная погрешность определения объема куба составила бы $\Delta V/V \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$. В свою очередь, в определении плотности ртути (с учетом влияния других источников случайных погрешностей) это дало бы

* См. стр. 78.

относительную погрешность порядка $1 \cdot 10^{-4}$, что ни в коей мере не может удовлетворить требованиям прецизионных измерений плотности абсолютным методом. Поэтому углы куба были измерены на эталонной установке ВНИИМ абсолютным методом (последовательной калибровкой). В качестве эталонов при этом были использованы специальные многогранные призмы.

Установка состоит из двух автоколлиматоров 1 и 2 и поворотного устройства 3 для установки куба 4 (рис. 1) и расположена в термостатном помещении, температура внутри которого поддерживается в пределах $20^\circ \pm 1,0^\circ \text{C}$. Предварительное термостатирование вызвано необходимостью исключить локальные деформации куба при появлении направленных воздушных потоков, вследствие того что, несмотря на отжиг куба, его свойства могут быть анизотропными в различных направлениях.

После посадки куба на поворотном столе в строго горизонтальном положении автоколлиматор 1 устанавливается таким образом, чтобы измеряемая грань куба располагалась перпендикулярно оптической оси автоколлиматора. Затем автоколлиматор 2 направляют так, чтобы угол $A \approx 90^\circ$ между осями обоих автоколлиматоров был равен так называемому «центральному» углу между смежными гранями куба (внешние углы куба обозначены на рисунке a_1, a_2, a_3, a_4).

Измерения производили при трех различных взаимно перпендикулярных посадках куба, причем при каждой очередной посадке измеряли четыре его центральных угла.

Поскольку разность d_1 между показаниями по окулярмикрометрам при наведении автоколлиматоров на первую пару граней является разностью между внешним углом a и углом A , для каждой посадки куба будем иметь уравнения:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= A - d_1, \\ a_2 &= A - d_2, \\ a_3 &= A - d_3, \\ a_4 &= A - d_4. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Имея в виду, что сумма всех внешних углов куба равна 360° (т. е. $\sum_{i=1}^4 a_i = 360^\circ$), после суммирования уравнений (2) для серии измерений каждой из трех посадок куба получим

$$360^\circ - 4A = \sum_{i=1}^4 d_i, \quad (3)$$

откуда

$$A = 90^\circ - \frac{1}{4}(d_1 + d_2 + d_3 + d_4). \quad (4)$$

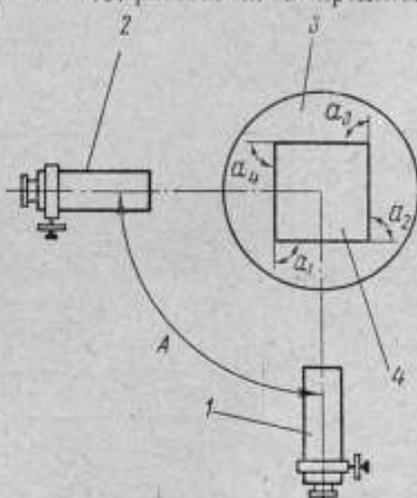


Рис. 1. Расположение автоколлиматоров при калибровке кварцевого куба.

1 и 2 — автоколлиматоры; 3 — поворотное устройство; 4 — кварцевый куб.

Подставляя значение угла A из уравнения (4) в уравнение (2), получим

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= 90^\circ - \frac{1}{4} \sum_1^4 d_i + d_1 \\ a_2 &= 90^\circ - \frac{1}{4} \sum_1^4 d_i + d_2 \\ a_3 &= 90^\circ - \frac{1}{4} \sum_1^4 d_i + d_3 \\ a_4 &= 90^\circ - \frac{1}{4} \sum_1^4 d_i + d_4 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Из системы уравнений (5) следует, что по значению внешних углов куба возможно определить все его двугранные углы. Углы куба были прокалиброваны методом разностей [8] между двумя сериями измерений при 90° и 180° , причем каждая серия состояла из 10 приемов измерений, а каждый прием — из прямого и обратного хода. Таким образом, для одного куба было выполнено более 240 угловых измерений. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Грани куба	Действительное значение двугранных углов
1—2	$\alpha_1 = 89^\circ 59' 56",36$
2—3	$\alpha_2 = 90^\circ 00' 03",78$
3—4	$\alpha_3 = 89^\circ 59' 55",62$
4—1	$\alpha_4 = 90^\circ 00' 04",24$
5—2	$\alpha_5 = 90^\circ 00' 00",96$
2—5	$\alpha_6 = 89^\circ 59' 59",02$
6—4	$\alpha_7 = 90^\circ 00' 00",54$
4—5	$\alpha_8 = 89^\circ 59' 59",50$
1—6	$\alpha_9 = 89^\circ 59' 53",90$
6—3	$\alpha_{10} = 90^\circ 00' 06",92$
3—5	$\alpha_{11} = 89^\circ 00' 52",80$
5—1	$\alpha_{12} = 90^\circ 00' 06",37$

Средняя квадратическая погрешность результата измерений составила $\pm 0,04''$. В этом случае предельная погрешность измерения углов куба приводит к появлению предельной относительной погрешности в определении его объема, равной $\sim 1 \cdot 10^{-7}$, что можно не принимать во внимание при определении плотности ртути.

В связи с тем, что значения углов куба значительно отличаются от 90° , пренебрегать этими отклонениями от номинала невозможно, так как это привело бы к появлению погрешностей, не удовлетворяющих поставленным требованиям.

Измерение линейных размеров граней куба

В настоящей работе исключительно важное значение имела высокая точность измерения линейных размеров куба. Как показал предварительный анализ, именно измерения этого типа при определении объема куба являются основным источником погрешности при определении плотности ртути. Поэтому перед измерениями линейных размеров куба был решен вопрос о степени отклонения поверхности всех граней куба от плоскостности. Для этого применили наиболее точный метод измерения отклонения полированной оптической поверхности от плоскостности. Этот метод основан на наблюдении интерференционных полос равной толщины в монохроматическом свете между поверхностями образцового стекла интерферометра «БОП» и исследуемой грани куба. Поверхность образцового стекла

была изготовлена с предельно малыми отклонениями от идеальной плоскости, а характер этих отклонений предварительно изучен.

После визуального наблюдения интерференционную картину каждой грани фотографировали при трех положениях интерференционного клина: сначала перпендикулярно диагонали грани, затем — параллельно двум ее смежным сторонам. При этом плоскости куба, на которых интерференционные полосы были параллельны друг другу без каких-либо прогибов в центре и по краям граней, принимали за базисные (опорные).

После оценки степени отклонения граней куба от плоскостности его притирали на оптический контакт одной из базисных плоскостей к вспомогательной пластине (диаметр 160 мм, толщина 24 мм), изготовленной также из плавленного кварца.

На плоскости куба, противоположной грани, которая находилась в оптическом контакте со вспомогательной плоской пластиной, выбирали 20 точек (через каждые 20 мм) вдоль контура плоскости. С помощью интерферометра Кестерса измеряли длины 20 перпендикуляров, опущенных из выбранных точек на вспомогательную пластину. Закончив измерения, куб снимали с оптического контакта и вновь притирали к пластине. Повторные измерения длин выбранных перпендикуляров показали, что «толщина контакта» лежит за пределами чувствительности интерферометра Кестерса.

Трехкратная притирка к пластине каждой из трех базисных плоскостей куба и последующие измерения длин перпендикуляров показали полную надежность и целесообразность исследования линейных размеров куба только с помощью трех посадок его на оптический контакт.

Таблица 3

Действительное значение линейных размеров ребер куба 1—IV, мм

Точки на ребре	Первая притирка				Вторая притирка				Третья притирка			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
0	99 141,63	99 141,78	99 141,65	99 141,57	99 984,19	99 983,79	99 983,80	99 984,14	100 578,36	100 578,27	100 578,20	100 578,10
1	—	72	65	50	21	80	76	16	38	35	15	09
2	65	69	66	48	19	82	74	08	44	41	10	06
3	64	64	64	40	16	86	70	99 983,98	27	43	05	04
4	65	64	65	36	10	66	66	99 983,93	33	49	02	00
5	68	64	70	36	08	70	64	86	39	54	100 577,93	94
6	68	—	70	35	05	74	62	86	45	58	86	88
7	64	66	68	37	03	80	55	80	52	62	79	80
8	65	68	69	38	03	84	55	76	60	64	74	70
9	63	69	67	43	99 983,99	88	56	77	65	65	68	61
10	64	65	—	43	99 984,00	99 984,00	61	78	67	70	62	58

Максимальная погрешность при вычислении объема куба по результатам трехкратной притирки составила $1,2 \cdot 10^{-7}$.

Линейные размеры кварцевого куба по трем взаимно перпендикулярным направлениям были измерены на специально разработанной и изготовленной во ВНИИМ термостатно-интерференционной установке, внутри которой смонтирован интерферометр Кёстерса.

Поскольку интерференционный метод измерения длины ребер куба заключается в определении отклонения действительного значения измеряемой длины от номинального, предварительно измеренного с погрешностью 1—2 мкм, номинальные размеры ребер сначала были измерены техническим интерференционным методом.

Номинальные размеры ребер куба, приведенные к температуре 20°C , составили $99,141 \times 99,984 \times 100,577 \text{ мм}$.

В качестве первичного эталона длины принимали метр, равный $1\ 650\ 763,73$ длины волны в вакууме излучения, соответствующего переходу между уровнями $2p_{10}$ и $5d_5$ атома криптона ^{84}Kr [9—11].

Действительные значения линейных размеров ребер куба в микрометрах приведены в табл. 3; предельная погрешность измерений составила $\delta_{l_{\text{из}}} = \pm 0,033 \text{ мкм}$.

При вычислении объема куба погрешность в измерении его линейных размеров могла бы привести к предельной относительной погрешности $0,99 \cdot 10^{-6}$, тогда как относительная средняя квадратическая погрешность составила бы всего $0,33 \cdot 10^{-6}$.

Линейные и угловые размеры куба были измерены в лабораториях линейно-угловых измерений ВНИИМ. При измерении линейных размеров сжатие куба под действием собственного веса не учитывали, так как при вычислении средняя квадратическая погрешность сжатия составила $1 \cdot 10^{-8}$.

Исследование поверхности граней куба

Под сильным микроскопом на гранях куба не было обнаружено царапин и сколов, а также воздушных пузырей. Наблюдались лишь пять вкраплений кварцевого происхождения общим объемом не более $\sim 5 \text{ мм}^3$.

Для точного подсчета объема и установления истинной топографии граней куба необходимо было иметь достаточно надежную оценку границ впадин, локальных возвышений и завалов на его боковой поверхности.

На рис. 2 приведена принципиальная оптическая схема интерферометра Государственного оптического института (ГОИ), на котором исследовали грани куба. В приборе поток лучей света от источника 1, выделенный диафрагмой 2, превращается в монохроматический пучок фильтром 3. Затем пучок проходит через разделяющую прозрачную пластину 4 и попадает в объектив 6, состоящий из системы линз, уничтожающих абберацию и превращающих пучок в параллельный. Пройдя образцовую пластину 7, пучок отражается от грани куба 8 и попадает в объектив фотоаппарата 5, на пленке которого фиксируют интерференционную картину.

Интерферометр был установлен в специальном воздушном термостате, температуру в котором поддерживали в пределах $20^\circ \pm 0,003$ град, что давало возможность свести погрешности измерений до минимума.

Отклонения граней куба от плоскостности измеряли после выдержки куба в термостате интерферометра в течение суток, что необходимо и достаточно для равномерного распределения градиента температур в объемах образцовой пластины интерферометра и куба.

Для получения достоверных результатов измерений было сделано 20 серий фотографий интерференционной картины, причем каждая серия состояла из 6 снимков (рис. 3), соответствующих расположению интерференционных полос в направлении как параллельном ребрам грани, так и перпендикулярном ее диагоналям. Через несколько дней вновь фотографировали интерференционную картину в той же последовательности. Фотографии каждой грани в выбранных направлениях были полностью идентичны, хотя фотографировали их пять раз через 5—10 дней. Это доказывает, что эксперимент был выполнен в неизменных условиях и что характер поверхности граней был зафиксирован совершенно объективно. Ввиду того, что исследуемые поверхности граней куба не покрывали высокоотражающими слоями металлов, интерференционные полосы на рис. 3 получились слегка размытыми.

Истинное положение фиксированных точек каждой полосы находили, усредняя ее: для этого конечные точки, лежащие на сторонах (ребрах) грани, соединяли прямой линией и на поле фотографии наносили столеточную сетку. Положение каждой из точек, расположенных в углах сетки, оценивали по отношению к базисной плоскости (грани) куба.

Расстояние между двумя конечными точками, расположенными на сторонах исследуемой грани, считая от базисной плоскости, для каждой полосы были измерены в лаборатории линейно-угловых измерений ВНИИМ.

Отклонение каждой фиксированной узловой точки интерференционной полосы от соответствующей прямой измеряли непосредственно на фотографии, выполненной в натуральную величину. Точки грани, расположенные на равном расстоянии от базисной плоскости, соединяли линиями равного уровня. Измеренные отклонения относили затем к ширине полосы, получая значение отклонения в долях полосы. За ширину полосы принимали среднее из ширины двух центральных полос снимка; погрешность ряда измерений в среднем составила 0,002 мкм.

Геометрия и объем куба

Для правильного расчета объема куба необходимо было выбрать определенным образом систему координат, к которой следовало привязать все размеры истинного тела из плавленого кварца (двугранные его углы не были строго равны $\pi/2$ и, следовательно, оно не являлось в подлинном смысле слова кубом).

Исследуемый «куб» был вписан в идеальный куб (рис. 4) с размерами $100,6 \times 100,6 \times 100,6$ мм таким образом, что одна из его базисных граней

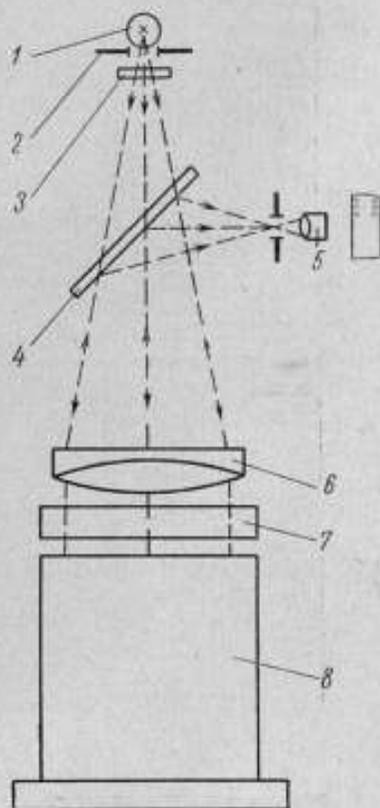


Рис. 2. Схема интерферометра для оценки плоскостей куба.

1 — источник; 2 — диафрагма; 3 — фильтр; 4 — разделяющая пластина; 5 — объектив фотоаппарата; 6 — объектив интерферометра; 7 — образцовая пластина; 8 — куб на оптическом контакте с вспомогательной пластиной.

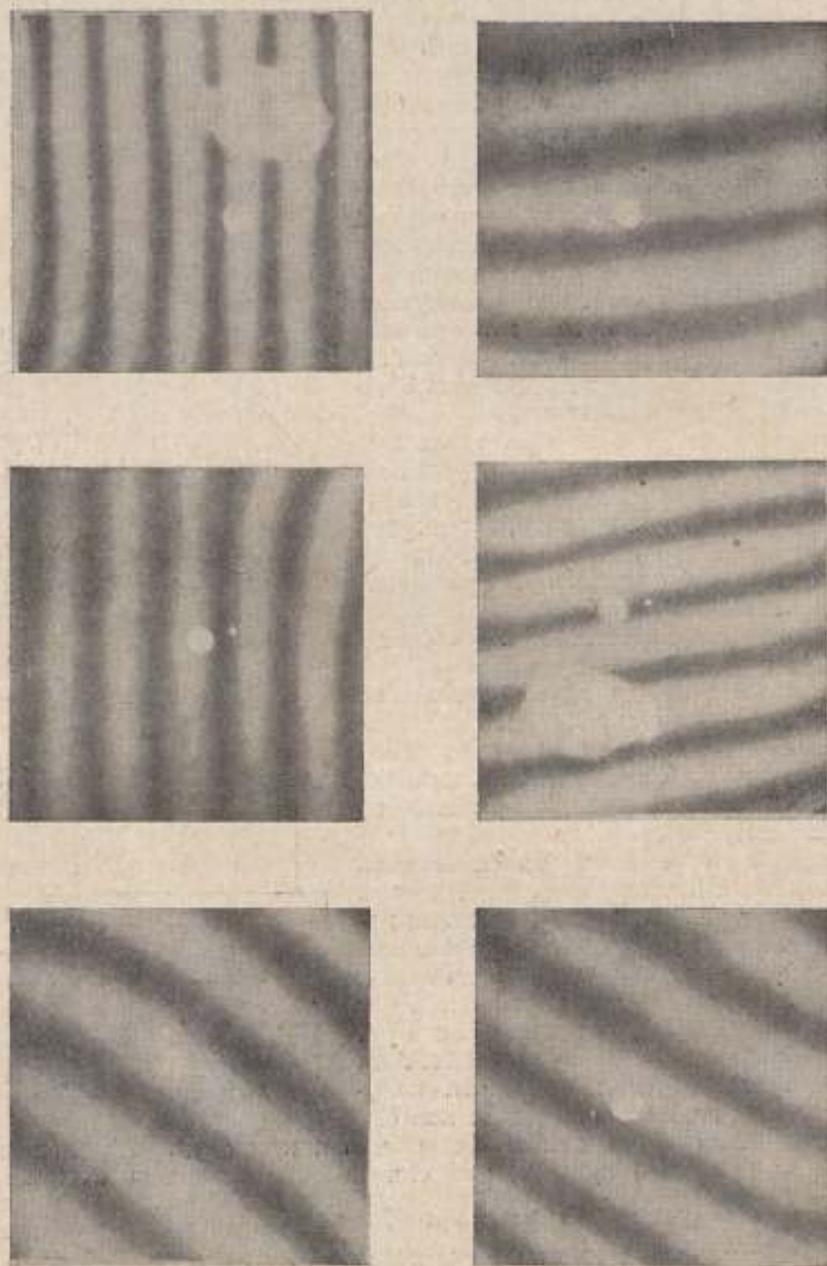


Рис. 3. Серия интерференционных полос одной грани куба.

совпала с основанием идеального куба, а одно из ребер — с ребром последнего, одна из вершин реального куба — с вершиной идеального.

Расчеты показали, что при таком расположении реального и идеального кубов все точки исследуемого куба располагались внутри идеального.

В этом случае базисными являлись грани $C_1D_1K_1E_1$, $F_1L_1K_1E_1$ и $L_1B_1D_1K_1$, плоскости $FLKE$ и $F_1L_1K_1E_1$ были совмещены, общие ребра EK и E_1K_1 находились при общей вершине K и K_1 .

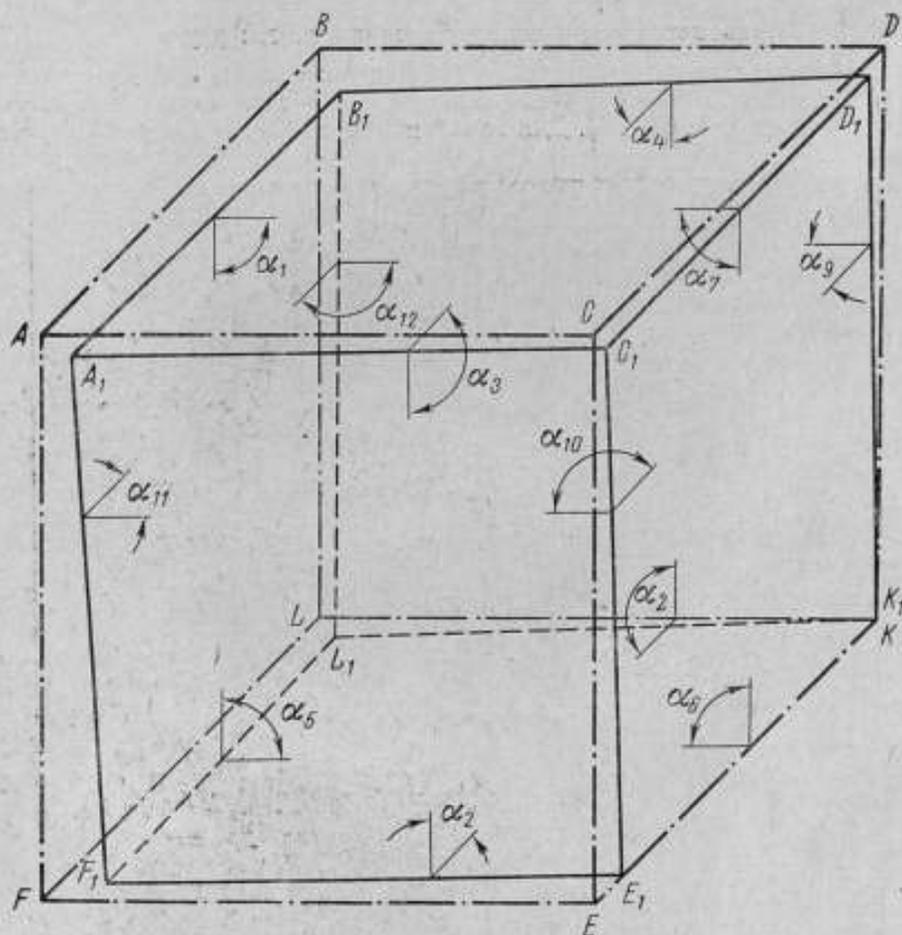


Рис. 4. Взаимное расположение реального и идеального (изображен штрих-пунктиром) кубов.

По точным графическим изображениям кубов в масштабе был вычислен суммарный объем так называемых «клиньев» (пустот между гранями идеального и соответствующими гранями реального кубов). Объем пустот представляет собой среднее арифметическое $V_{ср.п}$ между объемами пустот $V_{п1}$ и $V_{п2}$, вычисленными двумя исследователями независимо друг от друга:

$V_{ср.п} = 21,120299 \text{ см}^3$ при абсолютном отклонении от среднего на $\pm 0,001046 \text{ см}^3$ ($V_{п1} = 21,119253 \text{ см}^3$, $V_{п2} = 21,121345 \text{ см}^3$).

Поскольку вычисленный объем идеального куба равен $V_{ид} = 1018,108216 \text{ см}^3$, объем реального куба равен

$$V_p = 1018,108216 \text{ см}^3 - 21,120299 \text{ см}^3 = 996,987917 \text{ см}^3,$$

или

$$V_p \approx 996,98792 \text{ см}^3.$$

Относительная погрешность определения объема куба при этом составила $1 \cdot 10^{-6}$.

Пикнометрические исследования плотности ртути

Пикнометр заполняли ртутью в два приема: основную массу ее заливали при снятой верхней крышке; окончательно — с помощью специальной вакуумной камеры (рис. 5). Для этого пикнометр 10, заполненный ртутью

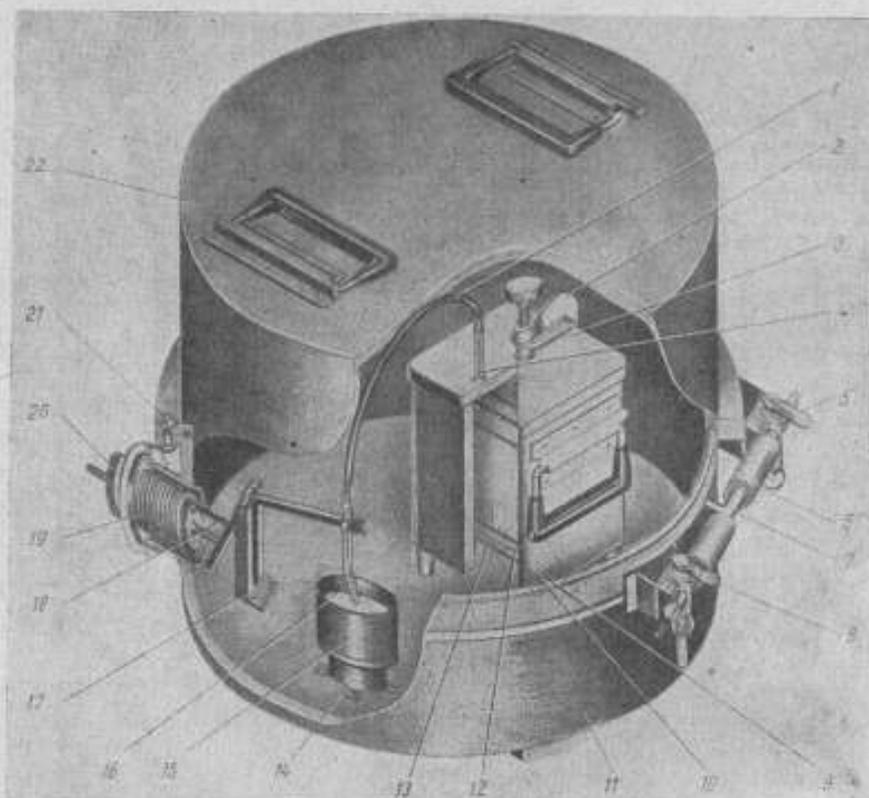


Рис. 5. Вакуумная камера.

1 — полиэтиленовый шланг; 2 — трубочка; 3 — верхняя крышка пикнометра; 4 — калиброванный капилляр; 5 и 8 — стеклянные трехходовые краны; 6 — вакуумный шланг; 7 — патрубок; 9 — уплотнитель; 10 — пикнометр; 11 — основание камеры; 12 — кварцевый куб; 13 — держатель; 14 — стойка; 15 — резервуар со ртутью; 16 — всасывающая трубка; 17 — манулятор; 18 — пружина; 19 — сифон; 20 — маховик; 21 — болт; 22 — верхняя крышка.

приблизительно на $3/4$ его объема с помещенным внутри кварцевым кубом (или без него) в специальном пластинчатом держателе 13 из полиэтилена и закрытый крышкой 3 (нижняя поверхность крышки притерта к верхней торцовой поверхности пикнометра и удерживается с помощью трубочки 2) устанавливали в основание 11 камеры. Капиллярную трубку 4 пикнометра

соединяли с всасывающей трубкой 16 манипулятора 17 полиэтиленовым шлангом 1. В резервуар 15 (он так же, как и пикнометр, изготовлен из высокоустойчивой по отношению к ртути стали типа «сильхромо 5S»), заливали избыточное количество ртути, предназначенное для окончательного заполнения пикнометра.

После этого камеру герметично закрывали верхней крышкой 22, стягивая уплотнитель 9 двенадцатью наружными болтами 21. Кран 5 открывали и присоединяли к вакуум-наосу, одновременно откачивая воздух из камеры и пикнометра. Достигнув вакуума порядка 7—8 мм рт. ст., кран 5

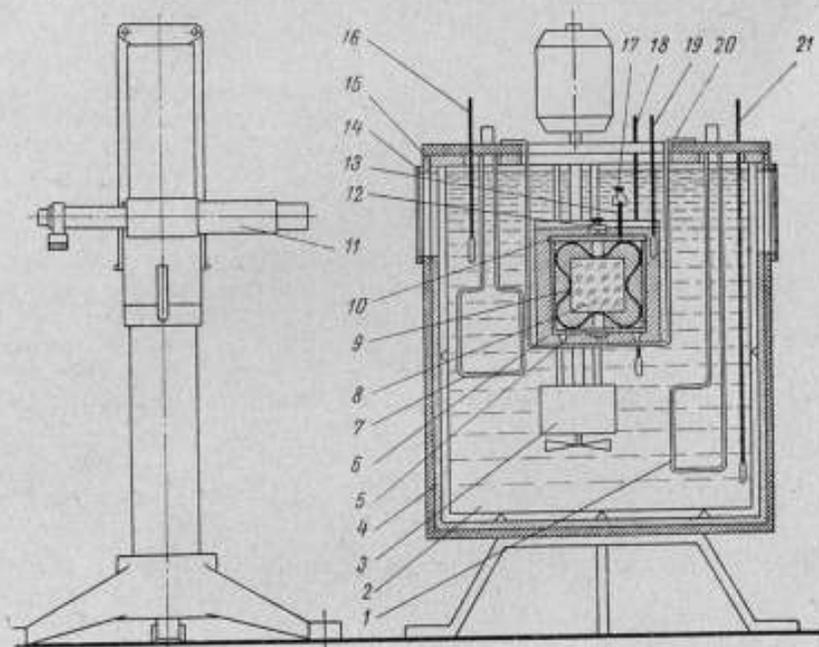


Рис. 6. Термостатная установка.

1 — холодильник; 2 — рабочий термостат; 3 — циркуляционный насос-мешалка; 4 — латунная рубашка; 5 — пикнометр; 6 — сосуд со ртутью; 7 — нагреватель; 8 — кварцевый куб; 9 — держатель; 10 — верхняя крышка пикнометра; 11 — катетометр; 12 — струбцина; 13 — капилляр; 14 — окно; 15 — теплоизоляция; 16, 18, 19 и 21 — ртутные термометры; 17 — насадка к капилляру; 20 — крошфейн.

перекрывали, вращением маховика 20 изменяли длину сиффона 19, пружины 18 и рычагов манипулятора. Всасывающая трубка манипулятора при этом погружалась внутрь резервуара 15, заполненного ртутью.

Медленно открывая кран 8, соединенный с системой поглотителей для очистки воздуха, стравливаемого в камеру, выравнивали давление внутри камеры с атмосферным. Ртуть под давлением воздуха, через капиллярную трубку полностью заполняла пикнометр. Вскрыв камеру и отсоединив пикнометр, удаляли излишки мелких капель ртути, попавших при заполнении на его верхнюю крышку. Затем пикнометр устанавливали в специальную термостатную установку (рис. 6), где выдерживали его 8—10 ч. Предварительно уровень ртути подгоняли в капилляре до определенной метки так, чтобы небольшой избыток ее, выделяющийся при незначительном нагревании теплоносителя, не попадал внутрь термостатной установки, а собирался в специальной насадке, укрепленной шлифовым соединением на конце капилляра.

Температуру внутри термостата поддерживали постоянной и фиксировали с погрешностью 0,001 град с помощью зрительной трубы образцовыми ртутными термометрами 16, 18, 21, расположенными на различной глубине рабочего термостата 2.

Пикнометр 5 помещали в сосуд со ртутью 6, укрепленный на кронштейне 20 таким образом, что шкала калиброванного капилляра 13 находилась в поле зрения объектива катетометра 11. Температуру внутри ртутной ванны фиксировали также образцовым термометром 19. Пикнометр выдерживали в термостате до установления в нем температурного равновесия и измеряли высоту уровня ртути в капилляре катетометром при 20° С или весьма близкой температуре, учитывая также объем мениска.

После термостатирования и регистрации положения мениска пикнометр вынимали, обсушивали снаружи сначала абсолютным этиловым спиртом, полученным из спирта-ректификата методом дегидратации и азеатропной дистилляции с бензолом, затем — дважды перегнанным изопропиловым эфиром. Затем пикнометр устанавливали в витрину образцовых весов фирмы Гертлинг (Лондон) на время, необходимое для принятия им температуры витрины, и многократно измеряли массу пикнометра, заполненного сначала ртутью и кубом, затем — только ртутью. Определив массу ртути, вытесненную кубом, а также зная ее объем (строго равный объему куба, найденному на основе прецизионных линейных и угловых измерений) и учитывая некоторые систематические погрешности и необходимые поправки, определяли числовые значения плотности ртути ρ (г/см³) для каждого образца по формуле

$$\rho = \frac{m_k}{V_k} + \frac{1}{V_d} [\Delta m - \Delta m' - V_n(e_{t_1} - e'_{t_1}) + (m - m') - V_p e_{t_1} + V_p e'_{t_1} + S(\alpha_1 - \alpha_2)], \quad (6)$$

где m_k — масса кварцевого куба, равная 2195,09517 г;
 V_k — объем куба, равный 996,98792 см³;
 V_d — объем кварцевого куба, находящегося в ртути, с учетом всестороннего сжатия, 996,98772 см³;
 Δm и $\Delta m'$ — приведенные массы столбика ртути в капилляре при опыте с кубом и без куба, г;
 V_n — внешний объем пикнометра, равный 2842,0 см³;
 e_{t_1} и e'_{t_1} — плотность воздуха при температуре взвешивания в опыте без куба и с кубом, г/см³;
 m и m' — массы гирь на весах в опыте с кубом и без куба, г;
 V'_p и V_p — объем гирь, использованных для взвешивания в опыте без куба и с кубом, см³;
 S — цена деления весов, г/дел;
 α_1 и α_2 — отклонения стрелки весов в опыте с кубом и без куба, дел.

Масса гирь m на весах во всех опытах с кубом — постоянна и равна 11999,99112 г.

Результаты измерений приведены в табл. 4—6. Для оценки их в табл. 7 приведены средние значения плотности ртути $\rho_{ср}$ для каждого образца, средние квадратические погрешности ряда измерений σ , а также — результата измерений S , относительные средние квадратические погрешности как ряда измерений σ' , так и результата измерений S' плотности каждого образца.

Образец 1

$\Delta m, \frac{g}{g}$	$\Delta m', \frac{g}{g}$	$(e_{t_1} - e_{t_2}') \times 10^4, \frac{cal}{kg}$	$m', \frac{g}{g}$	$v_p^2 t_1', \frac{g}{g}$	$v_p^2 t_2', \frac{g}{g}$	$\alpha_1, \frac{deg}{deg}$	$\alpha_2, \frac{deg}{deg}$	$S, \frac{g}{g \cdot deg}$	$G, \frac{cal}{kg \cdot h^2}$
-0,06256	+0,1305	-0,00000501	688,296005	0,103587	1,76610073	89	96	0,0036	13545,84
+0,03278	+0,0370	-0,00002558	688,345731	0,102621	1,79606914	93	110	0,0035	13545,87
+0,01952	+0,0172	-0,00000505	688,385532	0,1030962	1,75991983	115	94	0,0036	13545,95
-0,06596	-0,0293	-0,0000126	688,173013	0,10234172	1,75806902	98	115	0,0035	13546,00
+0,0127	-0,0102	+0,0000123	688,395578	0,10431972	1,75532364	100	92	0,0037	13545,89
-0,0611	+0,0481	-0,00001052	688,375670	0,10302628	1,76504225	94	103	0,0035	13545,93
+0,03201	-0,1605	-0,00000891	688,605792	0,10339754	1,77066579	105	100	0,0037	13545,78
+0,1527	+0,1137	+0,00000076	688,195674	0,10351054	1,74847481	90	112	0,0037	13545,92

Образец 2

$\Delta m, \text{e}$	$\Delta m^2, \text{e}$	$(\tau_{12} - \tau_{11}) \times 10^9, \text{Ke/Me}$	m^2, e	$V_{\rho^2 \tau_{12}}^2, \text{e}$	$V_{\rho^2 \tau_{11}}^2, \text{e}$	$\frac{q_{11}}{\delta \tau_{11}}$	$\frac{q_{12}}{\delta \tau_{12}}$	$S, \text{e/Bea}$	$\rho, \text{ke/Me}$
+0,0338	0,0152	-0,000003102	688,295940	0,1020897	1,73993588	88	105	0,0037	13545,99
-0,01285	0,0033	0,000003526	688,195746	0,1050108	1,779901019	91	112	0,0035	13545,91
-0,01668	0,0636	0,000007119	688,286794	0,1056947	1,78642107	88	120	0,0036	13545,93
+0,06887	0,0676	-0,000024914	688,315948	0,1032488	1,791536008	98	115	0,0037	13546,02
-0,0194	0,0191	0,000010296	688,456688	0,10206275	1,749963717	97	93	0,0036	13545,95
0,0863	0,2460	0,000001176	688,536606	0,10328602	1,75745581	85	98	0,0036	13545,99
0,0509	0,0204	-0,0000061127	688,355692	0,1024681	1,750769106	121	89	0,0036	13545,92

Образец 3

$\Delta m, \text{e}$	$\Delta m^2, \text{e}$	$(\epsilon_1 - \epsilon_1') \times 10^4$ кц/м ²	m', e	$V_{\rho^2 \epsilon_1, \rho}$	$V_{\rho^2 \epsilon_1, z}$	q_1 д/д ₀	q_2 д/д ₀	$S, \text{e/дд}$	$Q, \text{кц/м}^2$
0,0338		-0,000003102	688,295940	0,1020897	1,73993588	88	105	0,0037	13545,99
-0,01285	0,0152	0,000003526	688,195746	0,1050108	1,779901019	91	112	0,0035	13545,91
0,0688	0,0033	-0,0000029349	688,345730	0,10293902	1,76305044	101	103	0,0036	13545,80
0,0509	0,0776	-0,000006113	688,355692	0,1024681	1,750769106	121	89	0,0037	13545,92
-0,0805	-0,0114	0,000016355	688,835788	0,10402748	1,744431499	98	101	0,0036	13545,86

Таблица 7

Номер образца	$\rho_{\text{ср}} \times 10^3, \text{ кг/м}^3$	$\sigma \times 10^{-3}, \text{ кг/м}^2$	$S \times 10^{-3}, \text{ кг/м}^2$	$\sigma' \times 10^{-6}$	$S' \times 10^{-6}$
1	13,54588	26,0	9,0	1,92	0,66
2	13,54596	36,5	13,8	2,68	1,02
3	13,54589	28,4	12,0	2,07	0,88

Заключение

В результате измерения плотности ртути абсолютным методом при нормальных условиях были получены ее средние значения для следующих образцов из месторождений СССР:

Акташского (образец 1)

$$\rho_{\text{ср}} = 13,54588 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3;$$

Акташского (образец 2)

$$\rho_{\text{ср}} = 13,54596 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3;$$

Никитовского (образец 3)

$$\rho_{\text{ср}} = 13,54589 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. О соединении спирта с водою. Сочинения, т. IV, 1865, стр. 36.
2. Batueas T., Casado L. J. *Chemie Physique*, 1936, № 1, v. 33, p. 41.
3. Иппиц М. Д. О плотности ртути. Труды институтов Комитета, вып. 50 (110). М.—Л., Стандартгиз, 1961.
4. См. [3], стр. 177.
5. Cook A. H., Stone N. W. *Phil. Trans. A.*, 1957, p. 280.
6. Cook A. H., Stone N. W. *Phil. Trans. A.*, 1961, v. 125, p. 254.
7. См. [1], стр. 37.
8. Гречко М. Ф., Смирнова Л. И., Стракун Г. И., Шарова Е. Е. Эталонная установка для измерения углов. Труды институтов Комитета, вып. 71 (131), М.—Л., Стандартгиз, 1961.
9. Королева А. Н., Шевченко Е. Б. Результаты исследования температурного коэффициента удлинения плавленого кварца и стекла сорта 23. Труды институтов Комитета, вып. 78 (138). М.—Л., Стандартгиз, 1965.
10. Батарчукова Н. Р. Новый эталон для воспроизведения единицы длины. Труды институтов Комитета, вып. 71 (131). М.—Л., Стандартгиз, 1961.
11. E d l e n V. *J. of the Optical Society of America*, 1953, v. 43, p. 339.

Статья поступила
29/X 1965 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ РТУТИ В ПРОМЕЖУТКЕ ТЕМПЕРАТУР 15,0—25,0° С

В отечественных метрологических исследованиях нет работ, посвященных тепловому расширению ртути в промежутке температур 15,0—25,0° С и полученных на основе экспериментальных данных измерения плотности ртути.

Данные зарубежных исследователей по тепловому расширению ртути относятся, как правило, к большим температурным промежуткам и отличаются между собою несоответствием формул перехода, составленных для пересчета плотности ртути на различные температуры. Кроме того, результаты опубликованных работ относятся к образцам ртути из разных месторождений, а также разной степени очистки и изотопического состава, что затрудняет сличение их плотности.

Относительное расширение ртути в данной работе исследовано на основе экспериментально найденных значений плотности ртути при температурах 15,0; 17,5; 20,0; 22,5; 25° С. Для этой цели использовали образец ртути марки Р-3 Акташского месторождения (СССР). Предварительно ртуть была подвергнута прецизионной очистке по методике, принятой во ВНИИМ. Изотопный состав ртути, определенный до и после очистки, оставался неизменным. Плотность ее определяли пикнометрическим методом на термостатной установке, схема которой показана на рисунке. Использовали для этой цели пикнометр конструкции ВНИИМ.

Поскольку колебания температуры помещения и продолжительность времени восстановления (через слой изоляции) стационарного процесса теплообмена термостата с окружающей средой нарушают, как правило, стабильность термостатирования, в примененной конструкции влияние колебаний температуры окружающей среды и инерция изолирующего слоя практически исключены.

Рабочий термостат 5 заключен в двухстенную латунную рубашку 6, между стенками которой пропускают воду от циркуляционного термостата. Его настраивают на температуру, необходимую для создания температурных условий, исключающих возникновение градиентов температур, а следовательно, и теплообмена между рабочим термостатом и окружающей средой. Между стенками рабочего термостата и рубашкой предусмотрен воздушный зазор, демфирующий тепловые удары. Рабочий термостат представляет собой 60-литровый бак, наполненный дистиллированной водой. Внутри него смонтированы дополнительный нагреватель (плавного нагрева) 4 и холодильник 2, а также циркуляционный насос-мешалка 3, работающий в паре с однопилным насосом управляющего циркуляционного термостата (на схеме не показан). Поворотная стойка 10 с держателем 11 обеспечивает такое крепление пикнометра 13 в стакане 14, при котором возможен отсчет катетометром 9 положения мениска ртути в калиброванном капилляре пикнометра через прозрачные окна 7 термоизоляции установки.

Пикнометр заполняют жидкостью под вакуумом и затем выдерживают в термостатной установке, температуру внутри которой поддерживают постоянной в пределах $\pm 0,005^\circ \text{C}$. После наступления температурного равновесия отмечают положение мениска исследуемой жидкости (воды или ртути) в капилляре пикнометра катетометром с точностью 0,01 мм. Затем пикнометр вынимают, обсушивают и взвешивают на весах типа АДВ-200, чувствительность которых 0,1 мг. Применяемые разновесы пред-

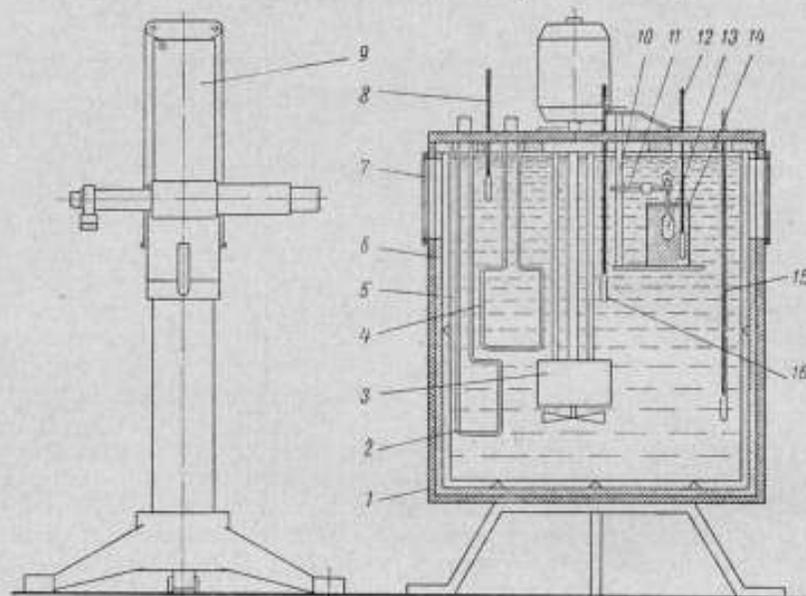


Схема действия термостатной установки.

1 — теплоизоляция; 2 — холодильник; 3 — циркуляционный насос-мешалка; 4 — нагреватель; 5 — рабочий термостат; 6 — латунная рубашка; 7 — окно; 8, 12, 15 и 16 — термометры; 9 — катетометр; 10 — поворотная стойка; 11 — держатель; 13 — образцовый пикнометр; 14 — стакан со ртутью

варительно были тщательно откалиброваны, а массу пикнометра при всех измерениях тарировали для сведения к минимуму ошибок взвешивания.

Емкость пикнометра определяли в процессе всех исследований плотности ртути при 15,0; 17,5; 20,0; 22,5; 25,0° С. Для этого измеряли объем пикнометра, заполненного дважды дистиллированной водой до определенной метки на капилляре, учитывая как объем избыточного или недостающего столбика воды в капилляре, так и объем мениска.

Среднее значение емкости V пикнометра до среднего штриха шкалы, а также средние квадратические погрешности результатов этих определений с учетом погрешностей измерения массы пикнометра оказались следующими (см^3):

$$V_{15} = 10,509809 \pm 0,000005;$$

$$V_{17,5} = 10,510882 \pm 0,000008;$$

$$V_{20} = 10,511949 \pm 0,000015;$$

$$V_{22,5} = 10,512566 \pm 0,000005;$$

$$V_{25} = 10,513267 \pm 0,000004.$$

Масса пикнометра без жидкости $m_0 = 22,157503 \pm 0,000001 \text{ г}$.

Объем ртути в пикнометре измеряли также при 15,0; 17,5; 20,0; 22,5; 25,0° С. При этом пикнометр погружали в стакан, заполненный ртутью, чтобы устранить возможную деформацию стекла пикнометра под влиянием давления ртути изнутри. Затем пикнометр в стакане устанавливали в термостат и после наступления температурного равновесия выдерживали в течение 2—3 ч.

При определении объема ртути учитывали объем избыточного или недостающего, относительно основного штриха шкалы, столбика ртути, а также и объем мениска, принимаемый за объем шарового сегмента.

Объем ртути V_t при температуре t вычисляли по формуле

$$V_t = V_{20} (1 + \beta \Delta t) \pm [nv \pm \frac{1}{2}\pi h (r^2 - \frac{1}{3}h^2)], \quad (1)$$

где V_{20} — емкость пикнометра при 20,0° С, $см^3$;

β — коэффициент объемного расширения стекла, $град^{-1}$;

Δt — перепад температур, °С;

n — число делений на шкале капилляра пикнометра;

v — емкость канала капилляра, ограниченного двумя штрихами шкалы, $см^3$;

h — высота мениска, $см$;

r — радиус капилляра, $см$.

Массу ртути m в пикнометре вычисляли по уравнению равновесия

$$m + m_0 - (V_t + V'_t) \rho_t = M - V \rho_t, \quad (2)$$

где M — масса гирь, уравновешивающих пикнометр при взвешивании в воздухе, $г$;

m_0 — масса пикнометра, $г$;

V_t — объем стекла пикнометра при температуре взвешивания t , $см^3$;

V'_t — объем ртути при той же температуре, $см^3$;

V — объем гирь, $см^3$;

ρ_t — плотность воздуха в витрине весов, $г/см^3$.

После обработки наблюдений и учета всех необходимых поправок были получены при указанных температурах средние значения плотности ртути и их средние квадратические погрешности, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Температура, °С	Плотность ртути, $кг/м^3$	Погрешность, $кг/м^3$	Плотность воды, $кг/м^3$
15,0	13558,513	0,002	999,098
17,5	13552,225	0,003	998,684
20,0	13545,974	0,003	998,201
22,5	13539,875	0,003	997,652
25,0	13533,808	0,003	997,041

Зависимость плотности ртути от температуры с достаточной степенью точности может быть выражена уравнением второй степени

$$\rho_t \approx \rho_{20,0} [1 + \alpha (20,0 - t) + \beta (20,0 - t)^2], \quad (3)$$

В этом случае для выбранных точек получаем выражения

$$\left. \begin{aligned} \rho_{15,0} &\approx \rho_{20,0} (1 + 5\alpha + 25\beta); \\ \rho_{17,5} &\approx \rho_{20,0} (1 + 2,5\alpha + 6,25\beta); \\ \rho_{22,5} &\approx \rho_{20,0} (1 - 2,5\alpha - 6,25\beta); \\ \rho_{25,0} &\approx \rho_{20,0} (1 - 5\alpha + 25\beta), \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где α и β — постоянные коэффициенты.

После некоторых преобразований система (4) примет вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\rho_{15,0}}{\rho_{20,0}} - 1 &\approx 5\alpha + 25\beta; \\ \frac{\rho_{17,5}}{\rho_{20,0}} - 1 &\approx 2,5\alpha + 6,25\beta; \\ \frac{\rho_{22,5}}{\rho_{20,0}} - 1 &\approx -2,5\alpha - 6,25\beta; \\ \frac{\rho_{25,0}}{\rho_{20,0}} - 1 &\approx -5\alpha + 25\beta. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Подставив числовые значения плотности ртути из табл. 1 в уравнение (5), получим соответственно

$$\begin{aligned} y_1 &= 9256 \cdot 10^{-7} \approx 5\alpha + 25\beta; \\ y_2 &= 4637 \cdot 10^{-7} \approx 2,5\alpha + 6,25\beta; \\ y_3 &= -4502 \cdot 10^{-7} \approx -2,5\alpha + 6,25\beta; \\ y_4 &= -8981 \cdot 10^{-7} \approx -5\alpha + 25\beta. \end{aligned} \quad (6)$$

Правые части равенств системы (6) представляют собой частные значения некоторой функции от переменных α и β , например, $\varphi_t(\alpha, \beta)$, где $t = 1, 2, 3, 4$.

Чтобы найти числовые значения коэффициентов α и β , удовлетворяющих системе (6), был использован метод наименьших квадратов. При этом сумма квадратов разностей S соответствующих экспериментальных значений y_i относительных температурных изменений плотности (т. е.

$$y_i = \frac{\rho_t - \rho_{20,0}}{\rho_{20,0}}$$

при $t = 15,0; 17,5; 22,5; 25,0^\circ \text{C}$) и частных значений функции $\varphi_t(\alpha, \beta)$

$$S = \sum_{i=1}^4 (y_i - \varphi_i)^2$$

должна быть минимальной.

Необходимые и достаточные условия получения минимума функции

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial S}{\partial \beta} = 0. \quad (7)$$

Решив систему уравнений (7), получаем

$$\alpha = 182,452 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1} \quad \text{и} \quad \beta = 58,12 \cdot 10^{-8} \text{ град}^{-2}.$$

Подставив числовые значения коэффициентов α и β в формулу (3), получим выражение для плотности ртути при любой температуре в интервале $15,0 - 25,0^\circ \text{C}$ в виде

$$\rho_t \approx 13,545974 [1 + 182,452 \cdot 10^{-6} (20,0 - t) + 58,12 \cdot 10^{-8} (20,0 - t)^2]. \quad (8)$$

Значения плотности ртути, найденные экспериментально, и соответствующие им значения плотности ртути при указанных температурах, вычисленные по формуле (8), представлены в табл. 2.

Таблица 2

Температура, $^\circ \text{C}$	Значения плотности ртути, $\times 10^3 \text{ кг/м}^3$		Относительная погрешность, $\times 10^{-4}\%$
	экспериментальное	вычисленное по формуле (8)	
15,0	13,558513	13,5584986	-1,2
17,5	13,552225	13,5522410	+3,9
22,5	13,539875	13,539864	+2,3
25,0	13,533806	13,533793	-0,4

Таким образом, проведенный анализ показал, что плотность ртути в температурном интервале $15,0 - 25,0^\circ \text{C}$ может быть определена по формуле (8) с относительной погрешностью $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Статья поступила

10/V 1965 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ВОДЫ,
ИСПОЛЪЗУЕМОЙ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Вода является сложным раствором; отобранная из разных источников, она имеет различные плотности при одних и тех же температурах и давлениях. Растворенные соли, газы, окислы металлов, механические взвеси, органические соединения, а также колебания изотопного состава компонентов воды, обуславливают изменения ее плотности [1], которые необходимо учитывать при метрологических исследованиях. Известно, что вода из различных водоемов (речная, морская, озерная, минеральная) и вода атмосферного происхождения (дождевая, снеговая, из града), а также полученная таянием льда, из минералов и искусственным сжиганием газов, значительно отличается по плотности при одинаковых как условиях измерения, так и физико-химической подготовке. Наибольшая стабильность плотности характерна для воды равнинных рек, что подтверждают анализы проб воды, отобранных из многих рек, протекающих в разных частях света. Исследования американских авторов [2] показали, что плотность проб воды, взятых в районах Лондона, Вашингтона и Колумбии, почти одинакова (в пределах $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ кг/м³).

Японские авторы [3], измеряя плотность 25 проб речной воды из девяти городов Японии, Филиппин, Африки и восьми городов США, не обнаружили колебания в плотности, превышающего погрешность измерений ($5 \cdot 10^{-4}$ кг/м³).

Советский исследователь Р. Тейс [4—10] не смог заметить различий в плотности воды рек Москвы, Волги, Днепра и Оби. Однако при перегонке воды или ее испарении происходит фракционирование изотопов, чем, по видимому, и вызвано повышение плотности воды замкнутых озер по сравнению с плотностью воды равнинных проточных рек и озер. Например, вследствие содержания в пресной воде рек и озер изотопа O^{16} плотность ее выше на $2 \cdot 10^{-2}$ кг/м³ [11].

Вода, полученная при таянии льда имеет различную плотность в зависимости от стадии таяния [12]. Это обстоятельство сказывается на плотности воды рек ледникового происхождения, которая значительно колеблется в разное время года, но обычно ниже плотности воды равнинных рек [13, 14].

В отечественной метрологической практике используют значения плотности воды при температурах от 0 до 100° С, нормируемые ОСТ/ВКС 7283, который действует на территории СССР с 1 ноября 1934 г.

Поскольку 1 г/см³ соответствует 1,000028 г/мл, значения плотности воды при разных температурах, выраженные в килограммах на кубический метр отличаются от значений, указанных в стандарте. Исправление данных о плотности воды становится целесообразным после введения в СССР с 1 января 1963 г. ГОСТ 9867—61 на международную систему единиц [СИ], согласно которой плотность воды должна выражаться только в килограммах на кубический метр.

В промежутке температур от 0° до 40° С значения плотности воды, приведенные в стандарте, рассчитаны по формуле Д. И. Менделеева

$$\rho_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{118\,932 + 1366,75t - 4,13t^2}, \quad (1)$$

где ρ_t — плотность воды (г/мл) при температуре t° С.

Однако сам Д. И. Менделеев считал формулу (1), даже на относительно коротком температурном промежутке (0—40° С), справедливой с достаточной степенью точности лишь при условии, что наибольшую плотность вода имеет при 4° С [15]. В связи с этим возникла необходимость уточнить некоторые данные. Взятая для этой цели нельская вода была предварительно перегнана в кварцевом дистилляторе. При этом первые 4/5 объема дистиллата были слиты, а оставшуюся часть дистиллировали вторично. Чтобы разрушить примеси органического происхождения, перед второй перегонкой в испытуемый образец было внесено небольшое количество перманганата калия (до получения слабо-розового окрашивания). Для удаления газообразных примесей бидистиллат кипятили 3 ч, затем медленно охлаждали и вакуумировали под колоколом лабораторного насоса. Считая приготовленный таким способом образец химически чистым, помещали его в герметичный платиновый приемник. Плотность полученной таким образом воды определяли относительным пикнометрическим методом.

Поскольку перед началом наших исследований во ВНИИМ была определена абсолютным методом плотность ртути, подвергнутой предварительной прецизионной очистке (изотопный состав ртути в процессе очистки не менялся), равная $13,54592 \cdot 10^3$ кг/м³ и определенная с погрешностью $2 \cdot 10^{-6}$ кг/м³, мы пользовались этими данными при расчетах и калибровке пикнометра.

Для определения объема пикнометра его заполняли ртутью и выдерживали 3—4 ч в термостате при $20,0 \pm 0,1^\circ$ С. При этом температуру внутри термостата фиксировали двумя ртутными палочными термометрами с ценой деления $0,01^\circ$ С, отсчеты по шкале которых производили катетометром с погрешностью $\pm 0,001$ град. Пикнометр взвешивали на рычажных весах АДВ-200 с ценой деления 0,1 мг. Предельная погрешность результата $0,0001$ г [16]. При этом относительная средняя квадратическая погрешность результата взвешивания составила $2 \cdot 10^{-7}$.

Объем пикнометра ($10,511688$ см³) был определен по значению плотности ртути при 20° С и массе ее, заполняющей безвоздушное пространство пикнометра. По массе исследуемой воды $m_{20}^{\text{H}_2\text{O}}$ в пикнометре и объему V_{20} определили ее плотность $\rho_{20}^{\text{H}_2\text{O}}$ при 20° С по формуле

$$\rho_{20}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{20}^{\text{H}_2\text{O}}}{V_{20}}, \quad (2)$$

но

$$V_{20} = \frac{m_{20}^{\text{Hg}}}{\rho_{20}^{\text{Hg}}}, \quad (3)$$

где m_{20}^{Hg} — масса ртути в безвоздушном пространстве в объеме пикнометра при 20° С;

ρ_{20}^{Hg} — плотность ртути при 20° С, определенная абсолютным методом.

Подставляя значение V_{20} из выражения (3) в равенство (2), запишем его в виде

$$\rho_{20}^{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{20}^{\text{Hg}} \frac{m_{20}^{\text{H}_2\text{O}}}{m_{20}^{\text{Hg}}}. \quad (4)$$

Таким образом, погрешность определения плотности воды при 20° С обусловлена погрешностью определения плотности ртути при 20° С и погрешностью определения масс воды и ртути. Чтобы найти плотность воды при 20° С, было выполнено шесть серий измерений, результаты которых сведены в табл. 1, где $\Delta\rho_i = \rho_{\text{ср}} - \rho_i$, кг/м³.

Таблица 1

Плотность воды ρ_i при 20° С, кг/м ³	$\Delta\rho_i$, кг/м ³
998,2002	0,0004
2006	0,0000
2012	-0,0006
1972	0,0034
2016	-0,0010
2032	-0,0026
$\rho_{\text{ср}} = 998,2006$ кг/м ³	—

Средние квадратические погрешности:

1) ряда измерений

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta\rho_i)^2}{n-1}} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3.$$

2) результата измерений

$$S = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3.$$

Полученное нами значение плотности воды соответствует указанному в ОСТ/ВКС 7283.

Для сравнения найденных результатов приводим значения плотности воды ρ_i при 20° С, полученные разными исследователями, эксперименты которых до настоящего времени не подвергаются сомнению и считаются классическими табл. 2.

Эти результаты показывают, что данные ВНИИМ хорошо согласуются с данными других исследователей. По-видимому, для эксперимента они использовали воду, полученную и подготовленную способом, идентичным с указанным выше.

Так как плотность воды при 20° С получена через плотность химически чистой ртути при той же температуре, а температуру воды и ртути в пикнометре измеряли одним и тем же ртутным палочным термометром, можно считать, что в условиях эксперимента температурные погрешности были минимальными.

Следует отметить, что плотность дистиллированной воды, полученной в соответствии с ГОСТ 6709—53, отличается от плотности воды по ОСТ/ВКС 7283 более чем на $1 \cdot 10^{-2}$ кг/м³.

Подобное несоответствие этих стандартов наблюдается во всем промежутке температур от 0 до 100° С и подчеркивает несогласованность между собой данных стандартов, недопустимую при проведении метрологических работ.

Таким образом, при 20° С вода имеет плотность 998,006 кг/м³ только при условии, что она предварительно получена и подготовлена способами, изложенными в настоящей статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. «Сочинения», т. V, 1947, стр. 278.
2. Webster L. A. J. of Chemical Physics, 1935, № 3, p. 129.
3. Lewis G. N. J. of American Chemical Society, 1933, № 3, p. 5061.
4. Тейс Р. В., Флоренский К. П. Изотопный состав воды ледников Верхней Саянети. ДАН СССР, т. 47, 1945, стр. 666.

Таблица 2

Автор	Год исследования	Плотность воды при 20° С, кг/м ³
Марек	1891	998,2059
Шаптом	1892	48
Менделеев	1897	20
Тиссен и Шеел	1897	18
ОСТ/ВКС 7283	1934	10
ВНИИМ	1965	06

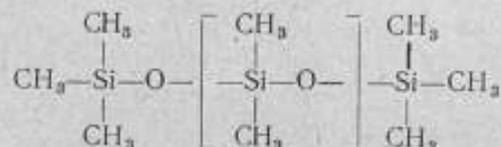
5. Тейс Р. В. Изотопный состав воды некоторых рек и озер СССР. ДАН СССР, т. 24, 1939, стр. 779.
6. Тейс Р. В. Изотопный состав дождевых вод. ДАН СССР, т. 23, 1939, стр. 673.
7. Тейс Р. В. Изотопный состав минеральных вод. ДАН СССР, т. 53, 1946, стр. 139.
8. Тейс Р. В. Изменение концентрации дейтерия в процессе таяния льда. ДАН СССР, т. 53, 1946, стр. 533.
9. Тейс Р. В. Изотопный состав ископаемых льдов. ДАН СССР, т. 62, 1948, стр. 365.
10. Тейс Р. В., Флоренский К. П. Изотопный состав льдов. ДАН СССР, т. 32, 1941, стр. 199.
11. Тейс Р. В. Изотопный состав замкнутых озер СССР. ДАН СССР, т. 31, 1937, стр. 88.
12. Тейс Р. В. [7] стр. 139.
13. Бродский А. И. Изотопный состав арктических вод и льдов. ЖФХ, 1939, т. 13, стр. 1494.
14. Бродский А. И. Изотопный состав снега и воды горных рек. ЖФХ, 1937, т. 10, стр. 731.
15. Менделеев Д. И. Еще об изменении удельного веса воды. Сочинения, т. V, 1947, стр. 266.
16. Иппиц М. Д., Тютикова М. И. Применение весов АДВ-200 для определения плотности жидкости. «Измерительная техника», 1962, № 8, стр. 27.

Статья поступила
5/V 1965 г.

ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ ОТ -20 ДО $+60^{\circ}\text{C}$

В настоящее время в измерительной технике и приборостроении полиметилсилоксановые (ПМС) жидкости применяют в качестве гидравлических, демпфирующих, гидрофобизирующих и амортизаторных. ПМС жидкости применяют также в качестве теплоносителей, смазок и приборных масел при некоторых видах прецизионного физико-химического анализа.

Эти жидкости представляют собой полимеры линейной структуры общей формулы



Полиметилсилоксановые жидкости — поверхностно-активные, обладают хорошими диэлектрическими и демпфирующими свойствами и их можно использовать при рабочих температурах от -70 до $+200^{\circ}\text{C}$.

В отечественной и зарубежной литературе отсутствуют достоверные данные о плотности полиметилсилоксановых жидкостей низких марок (от ПМС-1 до ПМС-10) в интервале температур от -40 до $+60^{\circ}\text{C}$, что затрудняет их применение в метрологической практике.

Определение плотности этих жидкостей сводится к определению их массы и объема, при этом основное затруднение представляет определение объема, так как именно эта операция влечет наибольшее накопление погрешностей.

При наших исследованиях был применен относительный метод определения плотности семи образцов ПМС-жидкостей одних и тех же заводских партий, полученных при определенном технологическом режиме. Плотности этих жидкостей для различных партий не исследовали (физико-химические свойства этих жидкостей могут изменяться даже при незначительном изменении технологического режима). Образцы исследовали в прецизионном пикнометре малого объема ($\sim 10,5 \text{ см}^3$) и высокой чувствительности), представляющем собой стеклянный резервуар 1 (рис. 1) цилиндрической формы со сферическим основанием и капиллярной трубкой 2 (внутренний диаметр 0,38 мм). Расширяющийся верхний конец 7 трубки закрывается либо притертой пробкой 3, либо пришлифованной поверхностью трубки 4. Шарик 5 вместе с трубками 4 и 6 служит для заполнения пикнометра под вакуумом. На трубке 2 пикнометра нанесена миллиметровая шкала высотой 10 мм. Основной меткой этой шкалы является средний штрих.

Объем шара рассчитан таким образом, чтобы емкость половины его превышала емкость пикнометра. Для определения плотности жидкостей

в температурном диапазоне от -20 до 0°C была использована криостатная установка (рис. 2), работающая на смеси этанола с углекислотой.

Рабочий криостат 11 с помощью пульсирующего клапанного реле 10 и холодильной камеры 3 настраивали на температуру, необходимую для создания заданных условий в холодильном приемнике 9.

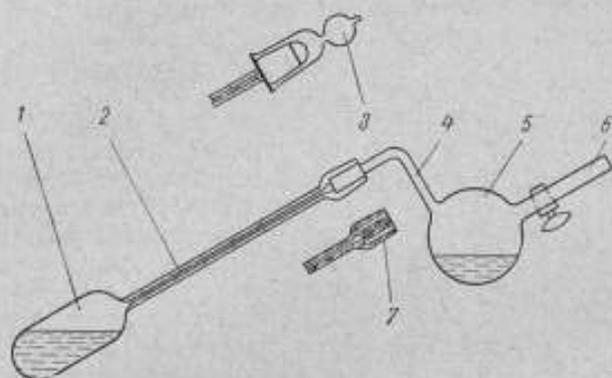


Рис. 1. Пикнометр.

1 — резервуар; 2 — капиллярная трубка; 3 — пробка; 4 и 6 — соединительные трубки; 5 — шар; 7 — расширение капиллярной трубки.

Клапанное реле, управляемое контактным термометром 1, регулировало расход и температуру охлаждающей жидкости. Внутри холодильного приемника 9, на поворотной стойке 5 был закреплен стакан 4 с образцовым пикнометром 6 и контрольным термометром 7.

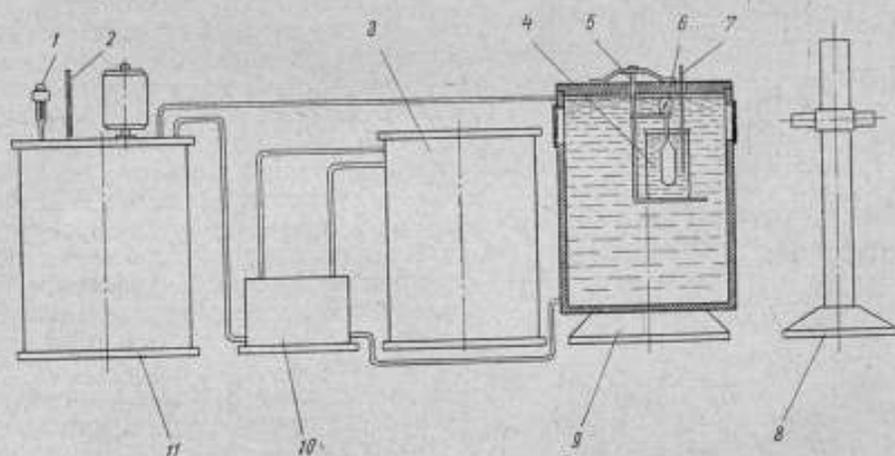


Рис. 2. Криостатная установка.

1 — контактный термометр; 2 и 7 — контрольные термометры; 3 — холодильная камера; 4 — стакан; 5 — поворотная стойка; 6 — образцовый пикнометр; 8 — катетометр; 9 — холодильный приемник; 10 — клапанное реле; 11 — рабочий криостат.

Положение мениска калибровочной и исследуемой жидкостей в капилляре пикнометра фиксировали катетометром 8, объектив которого направлен на окна верхней части холодильного приемника.

В качестве калибровочной жидкости для определения емкости пикнометра при температурах -20 , -10 , 0°C использовали дважды

перегнанный в специальном кварцевом дистилляторе (рис. 3) абсолютный этиловый спирт, полученный из спирта-ректификата нагреванием с негашеной известью и последующей азеотропной дистилляцией в среде бензола.

Пикнометр наполняли этанолом или исследуемыми жидкостями следующим образом. В присоединенный к пикнометру в горизонтальном положении шар через отвод, которым пикнометр соединялся с вакуум-насосом, наливали жидкость в таком количестве, чтобы ее уровень не закрывал отверстия в трубке, соединяющей шар с пикнометром.

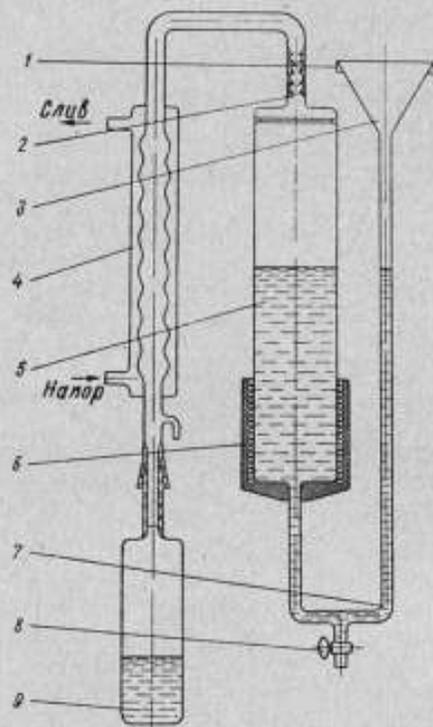


Рис. 3. Кварцевый дистиллятор.

1 — крышка; 2 — дефлегматор; 3 — наполнительная воронка; 4 — холодильник; 5 — спирт, подвергаемый дистилляции; 6 — нагреватель; 7 — соединительная трубка; 8 — кран; 9 — приемник.

Разновесы предварительно тщательно калибровали, а массу пикнометра и гильзы при всех измерениях тарировали, чтобы свести к минимуму погрешности взвешивания.

Емкость пикнометра определяли в процессе всех исследований плотности ПМС-жидкостей при температуре -20 , -10 , 0° С. Для этого измеряли объем пикнометра, заполненного дважды дистиллированным абсолютным этанолом до определенной метки на капилляре, учитывая как объем избыточного или недостающего столбика жидкости в капилляре, так и объем мениска.

Найдены следующие емкости, а также средние квадратические погрешности результатов этих определений с учетом погрешностей измерения массы пикнометра ($см^3$):

Затем шар вместе с пикнометром погружали в холодильный приемник и выдерживали при заданных температурах. После откачивания воздуха из системы пикнометр с шаром установили в холодильной камере вертикально, и жидкость из шара перетекла в пикнометр. Быстро приподнимая пикнометр, отсоединяли шар, закрывали пикнометр колпачком, устанавливали в поле зрения катетометра и выдерживали 2—3 ч. При этом, по мере охлаждения пикнометра до среднезаданной температуры холодильного приемника температура жидкости в пикнометре изменялась относительно медленно.

Высоту уровня жидкости в капилляре пикнометра измеряли после того, как показания контрольного термометра и положение мениска жидкости в капилляре начинали одинаково колебаться как в одну, так и в другую сторону от среднего положения равновесия. При этом фиксировали температуру жидкости до и после каждого измерения высоты ее уровня в пикнометре и из двух отсчетов выводили среднее. Затем пикнометр быстро вынимали, высушивали, вставляли в герметичную двухстенную латунную гильзу и взвешивали на весах типа АДВ-200 с чувствительностью 0,1 мг.

Таблица 1

Плотности полиметилсилоксановых жидкостей ($\times 10^3$ кг/м³) при отрицательных температурах

Жидкость	0° С.	-10° С.	-20° С.
ПМС-1,0	0,839 ± 0,001	0,850 ± 0,002	0,861 ± 0,003
ПМС-1,5	859 ± 0,001	872 ± 0,001	883 ± 0,004
ПМС-2,0	884 ± 0,002	894 ± 0,002	900 ± 0,002
ПМС-2,5	908 ± 0,004	917 ± 0,001	924 ± 0,003
ПМС-3,0	929 ± 0,001	933 ± 0,004	948 ± 0,005
ПМС-5,0	954 ± 0,002	961 ± 0,007	969 ± 0,008
ПМС-10,0	989 ± 0,003	1,000 ± 0,005	1,009 ± 0,008

Таблица 2

Плотность полиметилсилоксановых жидкостей ($\times 10^3$ кг/м³) при положительных температурах

Жидкость	+20°	+30°	+40°	+50°	+60°
ПМС-1,0	0,8206 ± 0,0002	0,8007 ± 0,0003	0,7907 ± 0,0002	0,7851 ± 0,0003	0,7851 ± 0,0003
ПМС-1,5	8542 ± 0,0002	8548 ± 0,0003	8548 ± 0,0003	8403 ± 0,0005	8195 ± 0,0005
ПМС-2,0	8752 ± 0,0002	8558 ± 0,0001	8402 ± 0,0001	8403 ± 0,0007	8403 ± 0,0007
ПМС-2,5	8914 ± 0,0003	8723 ± 0,0004	8628 ± 0,0001	8562 ± 0,0006	8562 ± 0,0006
ПМС-3,0	0,9012 ± 0,0001	8899 ± 0,0003	8832 ± 0,0004	8792 ± 0,0008	8792 ± 0,0008
ПМС-5,0	9158 ± 0,0002	9053 ± 0,0006	8936 ± 0,0004	8873 ± 0,0006	8873 ± 0,0006
ПМС-10,0	9458 ± 0,0003	9311 ± 0,0005	—	—	9190 ± 0,0005

$$V_{-20} = 10,49875 \pm 0,00003;$$

$$V_{-10} = 10,50237 \pm 0,00002;$$

$$V_0 = 10,50503 \pm 0,00001.$$

Средние значения плотности ПМС-жидкостей и их средние квадратические погрешности приведены в табл. 1.

Плотность ПМС-жидкостей при 20, 40, 50, 60° С измеряли в том же пикнометре в специальной термостатной установке. *

В качестве калибровочной жидкости при этих температурах применяли дважды дистиллированную воду.

Для определения емкости пикнометра измеряли его объем, заполняли его водой до определенной метки на капилляре. При этом учитывали как объем избыточного или недостающего столбика воды в капилляре, так и объем мениска.

Заполнив исследуемой жидкостью, пикнометр термостатировали, затем определяли объем и массу жидкости.

Средние значения плотности ПМС-жидкостей для положительных температур и их средние квадратические погрешности приведены в табл. 2.

* Устройство и принцип действия термостатной установки, см. стр. 110.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОПРАВКИ ПЛОТНОСТИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

В разных странах для упорядочения учета нефтепродуктов были стандартизованы и введены пересчетные таблицы температурной поправки γ определенной как функция плотности ρ , т. е. $\gamma = f(\rho)$. Сравнение стандартов ФРГ (ДИН № 51757), США (ASTM-1P) и СССР (ГОСТ 3900—47) показало, что между ними нет полного соответствия. Так как в основу таблиц были положены результаты экспериментальных исследований, то это несоответствие следует отнести за счет разницы в составе нефти.

До 1934 г. в СССР действовали таблицы поправок γ , составленные Д. И. Менделеевым и Казанкиным. В 1934 г. эти поправки были пересмотрены как не соответствующие требованиям времени. По результатам экспериментальных исследований Л. Д. Худяковой и П. С. Чистович [2] М. М. Кусаков составил в 1936 г. новые таблицы, которые и легли в основу ГОСТ 3900—47. Однако со времени составления этих таблиц сырьевая база и ассортимент нефтепродуктов существенно изменились. Появились, например, бензины для поршневых двигателей с разными октановыми числами, что привело к необходимости раздельного хранения их, а также топлива различного качества для дизелей и реактивных двигателей и т. п. Нефтепродукты прямой гонки стали относительно редкими и основное положение заняли нефтепродукты, получаемые в результате специальной деструктивной переработки.

Процесс изменения характеристик нефтепродуктов за последние 30 лет коснулся всех стран, занимающихся их производством, и отражает прогресс в области технологии переработки нефти и в моторостроении, характеризуемый повышением качества топлив и масел и улучшением эксплуатационных возможностей моторов. В связи с этим возник вопрос и о несоответствии принятых стандартов на температурные поправки плотности новому ассортименту нефтепродуктов.

Х. Шонек и В. Вебер провели в Физико-техническом институте ФРГ исследование [1] с целью выяснения этого вопроса применительно к продуктам, получаемым девятью различными фирмами ФРГ. Были исследованы 36 видов нефтепродуктов, в том числе продукты платформинга, крекинг-, полимер-, реформинг-бензины и др. Температурные поправки (рис. 1) эти авторы рассчитывали по уравнению

$$\rho^{15} = \rho^t + \gamma (t - 15),$$

где ρ^{15} и ρ^t — плотность соответственно при 15° С и при определяемой температуре.

На рис. 1 приведена также кривая А усредненной зависимости $\gamma = f(\rho)$ по ДИН 51757. В работе [1] показано, что этот стандарт не согласуется с опытными данными для многих новых нефтепродуктов и что представить их в форме общей зависимости $\gamma = f(\rho)$ не представляется возможным.

В общем числе продуктов Шонек и Вебер исследовали бензины, содержащие до 50% ароматических углеводородов, и обнаружили, что они имеют значительно более высокую температурную поправку, чем продукты неароматические той же плотности. Для таких бензинов была предложена отдельная таблица температурных поправок. Данные этих исследований подтверждают давно известные факты существования относительно высоких коэффициентов расширения ароматических продуктов. В общем авторы ограничились установлением различия между поправками действитель-

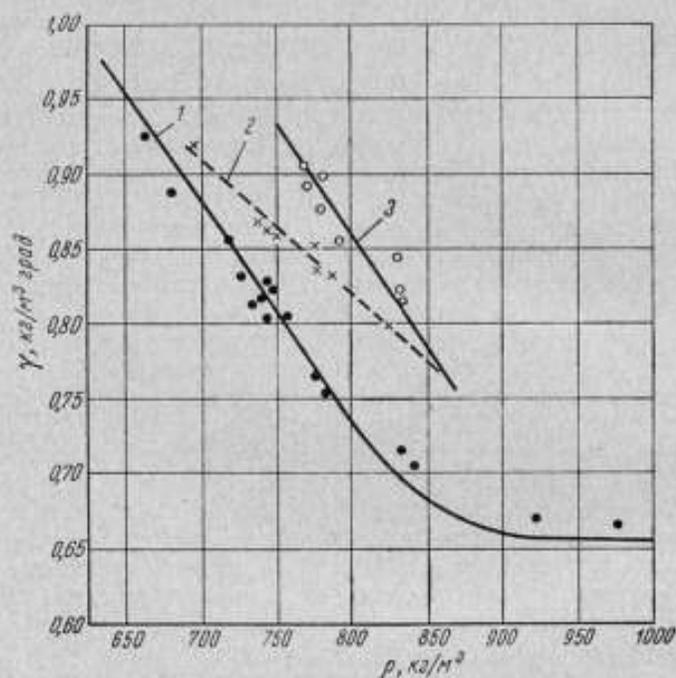


Рис. 1. Температурные поправки плотности нефтепродуктов ФРГ по данным Шонек и Вебера [1].

1 — зависимость по ДИН 51757; 2 — бензины каталитического крекинга, платформинг-бензины и автомобильные бензины; 3 — высокосортные и ароматические бензины.

ными и установленными по ДИН 51757 и не дали каких-либо рекомендаций для нового общего подхода к составлению более точных таблиц для γ .

Они разделили исследованные нефтепродукты на три категории. Первая категория продуктов (черные кружки, кривая 1 на рис. 1, которые указанные фирмы назвали стандартными или эталонными) включает полимер-бензины, а также бензины, дизельные и котельные топлива. Они содержат преимущественно углеводороды с прямой цепочкой и располагаются вблизи стандартной (по ДИН 51757) кривой. Вторая категория продуктов (светлые кружки, кривая 3) объединяет высокосортные бензины и тяжелые реформинг-бензины (содержащие до 50% ароматических углеводородов). Наконец, третья категория продуктов (крестики и пунктирная линия 2) включает в себя бензины каталитического крекинга, платформинг-бензины и автомобильные бензины. Они характерны тем, что с возрастанием плотности содержание в них ароматических бензинов увеличивается. Такое распределение товарных нефтепродуктов весьма условно.

Отклонения температурных коэффициентов расширения нефтепродуктов различного состава от гостированных исследованы в работах [3, 5, 6].

Еще из работы [2] определено несоответствие температурных поправок плотности нефтепродуктов разных отечественных месторождений усредненной общей зависимости $\gamma = f(\rho)$.

Экспериментальные исследования*

Для исследования поставленного вопроса была определена зависимость плотности 18 образцов нефтепродуктов (табл. 1) от температуры. Плотность измеряли пикнометрическим способом (ГОСТ 3900—47) при температурах $-21,2^\circ\text{C}$ и в интервале $0-40^\circ\text{C}$ через каждые 5 град. Для измерений были использованы пикнометры емкостью $42 \pm 46\text{ см}^3$, с диаметром трубок $\sim 4\text{ мм}$ и притертыми пробками. Водные числа пикнометров определяли при разных температурах.

Температурные поправки плотности γ рассчитывали по уравнению

$$\rho_4^t = \rho_4^0 - \gamma t, \quad (1)$$

аналогичному уравнению зависимости от температуры стандартной плотности при 20°C

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20). \quad (2)$$

При каждой температуре и для каждого нефтепродукта плотность определяли трижды. Результаты измерений обрабатывали по способу наименьших квадратов и определяли:

$$\gamma = \frac{n \sum (\rho_4^t t - \sum t \sum \rho_4^t)}{n \sum t^2 - [\sum t]^2} \quad (3)$$

и

$$\rho_4^0 = \frac{\sum \rho_4^t \sum t^2 - \sum t \sum t \rho_4^t}{n \sum t^2 - [\sum t]^2}, \quad (4)$$

где n — число измерений.

Затем рассчитывали стандартные отклонения:

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(\rho_4^t)_i - \rho_4^t]^2}{n-2}}, \quad (5)$$

по которому можно было судить о степени рассеиваемости экспериментальных точек относительно прямой, т. е. о степени соответствия фактических свойств пробы линейной зависимости (2), и

$$S_\gamma = \sqrt{\frac{S_0^2 n}{n \sum t^2 - [\sum t]^2}}, \quad (6)$$

показывающее фактическую степень постоянства γ в пределах испытанных температур.

На рис. 2 приведена кривая зависимости плотности от температуры для образца дизельного топлива марки «З» (№ 11 по табл. 1). Вес 18 исследованных образцов удовлетворительно определялись зависимостями (1) и (2).

* В экспериментальной части работы принимала участие З. А. Галкина.

Общие сведения об испытанных образцах нефтепродуктов

Номера пп.	Нефтепродукты	Нефтепродукт получен		Месторождения нефти
		СНХ	Нефтеперерабатывающий завод, нефтебаза	
1 2 3	Топливо ТС-1 Дизельное топливо марки «Л» То же, марки «С»		Куйбышевский э-д	Серноводское и Мухомовское
4 5	Топливо ТС-1 Дизельное топливо марки «Л»		Саратовский	Бугульминское, Мухомовское, Алакаевское, Соколовское
6 7 8	Топливо ТС-1 Дизельное топливо марки «Л» То же, марки «ДС»	Хабаровский	Комсомольский	Дальневосточные нефти
9	Топливо Т-2	Орский	Орский	Жирновское, Шлаковское, Бугуруслановское
10 11 12 13 14 15 16 17	Бензин Б-70 Дизельное топливо марки «З» Автомобили А-74 Керосин осветительный » тракторный Бензин А-76 Уайтспирит Бензин «Экстра»	Ленинградский	Нефтебаза «Ручья» Нефтебаза «Красный нефтяник»	Балхирские сернистые нефти
18	Дизельное топливо «З»	Московский	Нефтебаза «Реутовое»	

На рис. 3 показана зависимость $\gamma = f(\rho)$, найденная по средним данным таблицы температурных поправок плотности для нефтепродуктов ГОСТ 3900—47 (прямая 1) и нанесены экспериментальные значения γ , полученные в настоящей работе.

Из этого графика видно, что как-либо согласовать полученные нами данные с таблицей ГОСТ 3900-47 невозможно.

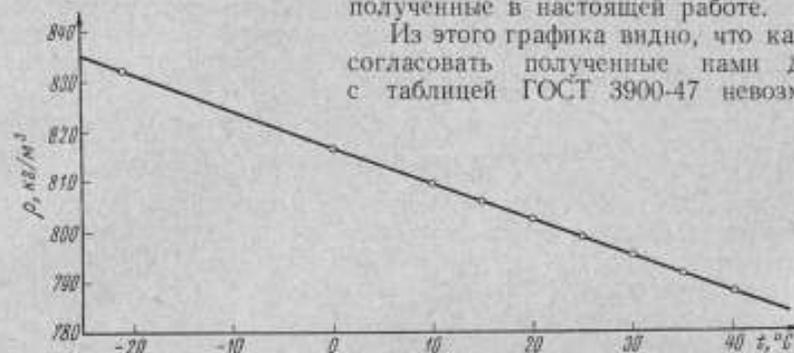


Рис. 2. Зависимость плотности от температуры дизельного топлива марки «З» (проба № 10, табл. 1).

так же, как и нельзя представить новую усредненную зависимость $\gamma = f(\rho)$, улучшающую найденные по таблице поправки.

Для сопоставления найденных температурных поправок с поправками при наличии в нефтепродукте ароматических углеводородов была исследована искусственная смесь испытанного бензина Б-70 (№ 10 по табл. 1) с 30% толуола. Добавление толуола в бензин Б-70 увеличило одновременно и плотность смеси и температу-

турную поправку γ . Точка для этой смеси (рис. 3, черный кружок) поместилась значительно выше кривой, построенной по ГОСТ 3900-47. Зависимость плотности

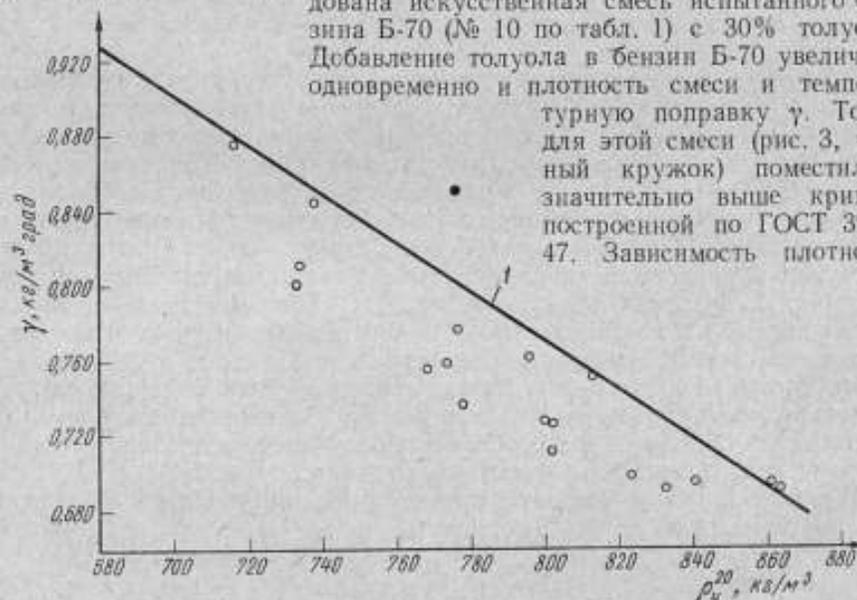


Рис. 3. Зависимость $\gamma = f(\rho)$ по ГОСТ 3900—47 (прямая 1) и значения γ , найденные для исследованных нефтепродуктов (светлые кружки).

Черный кружок — смесь бензина Б-70 с 30% толуола.

этой смеси от температуры также удовлетворительно определялась прямой линией, однако следует отметить, что смеси ароматических углеводородов с углеводородами метанового ряда имеют свои особенности. Известно, например [4], что при смешении разных углеводородов

метанового ряда смеси сжимаются, в то время как при смешении их с углеводородами ароматического ряда, наоборот, — расширяются. Эти различия, о природе которых могут быть сделаны разные предположения, по-видимому, должны иметь связь и с температурными коэффициентами расширения, и здесь могут произойти отклонения от линейной температурной зависимости. В этом случае температурная поправка плотности будет зависеть от температуры.

Обсуждение результатов

Исследование коэффициентов расширения различных жидких индивидуальных углеводородов показало связь этой величины с их строением или химическим характером. Грейсволд и Ю-Нам-Чи [3] сделали попытку найти поправку γ для общего уравнения

$$\rho_t^l = \rho_t^{20} - \gamma(t-20) - \beta(t-20)^2$$

как зависящую для разных типов углеводородов от массы молекул. Пренебрегая величиной β как малой, а также ввиду отсутствия достаточных данных для ее определения, эти авторы предложили для γ формулу

$$\gamma = m \left(\frac{1}{M} - 0,002 \right) + 60 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3 \cdot \text{град},$$

где M — масса молекулы, а m — множитель, равный 31,5 для нормальных парафинов, 33,3 — для изопарафинов, наftenов, олефинов, диолефинов и ацетиленовых углеводородов и 38,5 — для ароматических углеводородов.

Эта работа, показавшая, как и некоторые другие, определенную зависимость γ от химического состава или строения углеводородов, не имеет практического значения. Ни в каких общих нормативных документах на нефтепродукты химический или групповой состав их не фигурирует, часто вообще его не определяют, и поэтому использование этих сведений для получения температурных поправок крайне затруднительно. Сама постановка задачи и практическая ее цель ставят неперемным условием, что бы любой предложенный способ определения температурных поправок плотности нефтепродуктов основывался на общедоступных сведениях, составляющих часть обязательных паспортных характеристик нефтепродуктов по соответствующим стандартам.

Представляет интерес определить, какие же общие физические характеристики могут быть связаны с величиной γ . Зависимость вида $\gamma = f(\rho)$ в известной мере случайна и основывается на общем предположении о важности плотности как характеристики жидкости.

В работе [4] было показано, что на основании уравнения поверхностного натяжения σ А. И. Бачинского

$$\sigma = c_B (d - \Delta)^{2/3},$$

где c_B — постоянная Бачинского, зависящая от природы жидкости,

d — плотность жидкости и

Δ — плотность в парах, и правила Этвеша

$$\sigma (\mu/d)^{2/3} = K_s (T_{кр}^* - T),$$

где K_s — постоянная Этвеша;

$T_{кр}^*$ — температура, очень близкая к критической;

μ — масса молекулы,

может быть выведено приближенное уравнение, связывающее коэффициент расширения жидкостей α в уравнении $\rho_t = \rho_0 (1 - \alpha t)$ с критическими температурами жидкостей.

Если пренебречь значением Δ как малым по сравнению со значением d в уравнении Бачинского, то уравнение коэффициента расширения α приобретает вид

$$\alpha = \frac{(T'_{кр} - 273)^{0,3} - (T'_{кр} - T_k)^{0,3}}{(T'_{кр} - 273)^{0,3} (T_k - 273)},$$

где T_k — абсолютная температура кипения жидкости.

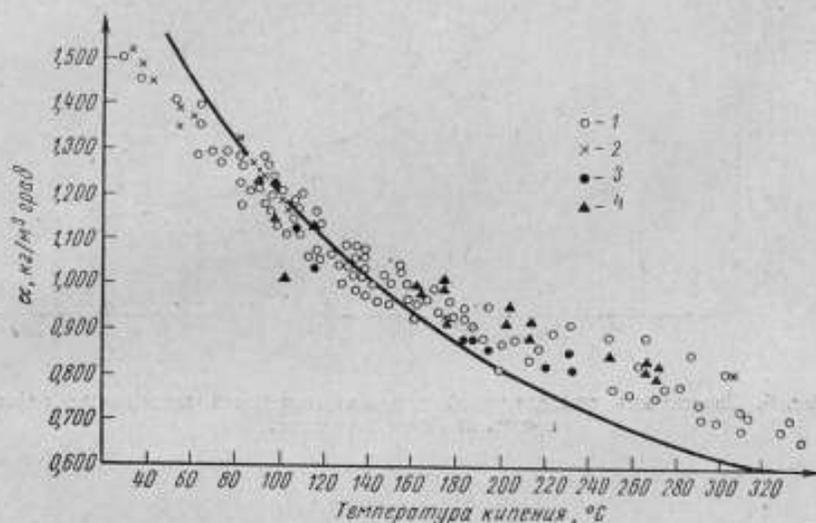


Рис. 4. Зависимость коэффициента расширения α от температуры кипения жидкостей.

1 — индивидуальные углеводороды разного химического характера; 2 — кетоны, простые и сложные эфиры; 3 — амины и нейтралы; 4 — нефтепродукты, испытанные в настоящей работе.

Принимая во внимание правило Гюльдберга, по которому $\frac{T_k}{T_{кр}} = 0,667$, и допуская, что $T'_{кр} \approx T_{кр}$, ввиду малой разницы, а $T = T_k$, получаем

$$\alpha = \frac{(1,5T_k - 273)^{0,3} - (0,5T_k)^{0,3}}{(1,5T_k - 273)^{0,3} (T_k - 273)}. \quad (7)$$

В формуле (7) коэффициент расширения жидкости определяется как функция только одной независимой переменной — абсолютной температуры кипения жидкости.

На рис. 4 приведены опытные данные, показывающие зависимость коэффициента расширения α от температуры кипения различных жидкостей. Сплошной линией изображена зависимость по уравнению (7). Соответствие ее с опытными данными получается лучше, если она будет повернута по оси, расположенной на абсциссе 120° . Из результатов этого исследования можно сделать вывод, что зависимость $\gamma = f(t_k)$ вполне обоснована. На рис. 5 и 6 приведены две эмпирические кривые зависимости $\gamma = f(\rho_4^{20})$ и $\gamma = f(t_k)$ для 19 исследованных нами нефтепродуктов. Эти кривые показывают, что зависимость γ от температуры кипения выявляется лучше, чем от плотности.

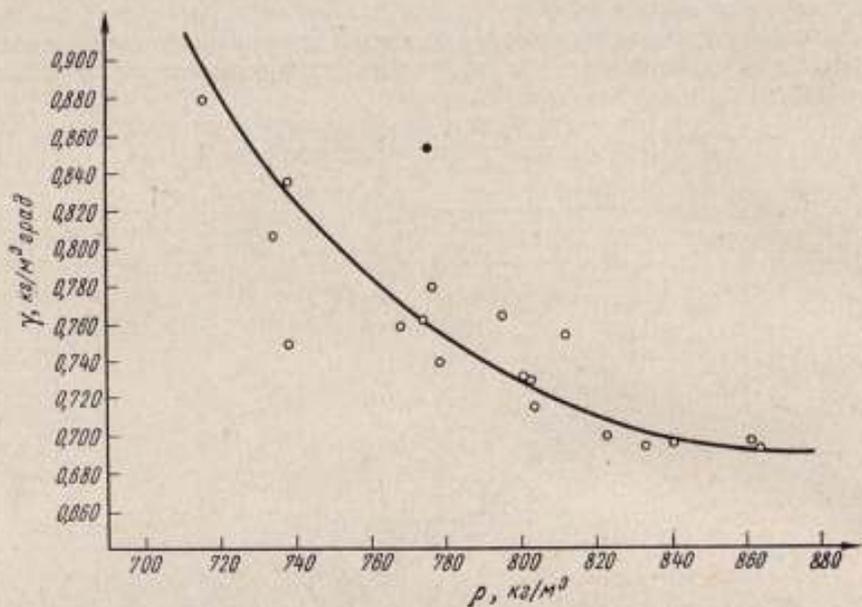


Рис. 5. Зависимость температурной поправки плотности испытанных нефтепродуктов от их плотности.

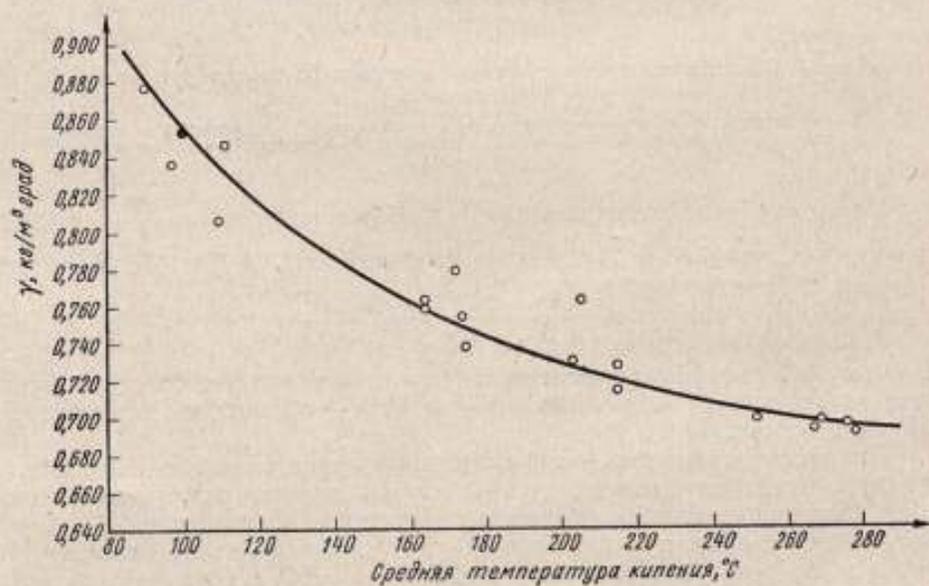


Рис. 6. Зависимость температурной поправки плотности испытанных нефтепродуктов от их средней температуры кипения.

Черный кружок на рис. 5 и 6 — смесь бензина В-70 с 30% толуола.

Первый вывод, который следует сделать из этих фактов, состоит в том, что при определении средних значений γ для нефтепродуктов лучше перейти к определению $\gamma = f(t_k)$, взяв за t_k среднюю температуру кипения стандартной разгонки. Однако в этом случае связь $\gamma = f(t_k)$ выражается все же хуже, чем хотелось бы иметь для определения уточненных температурных поправок плотности.

Зависимость, выраженная уравнением (7), является упрощенной. Пользуясь уравнением Бачинского и правилом Этвеша, можно вывести соотношение для массы молекул

$$\mu = \left(\frac{K_{Э}}{c_B} \right)^{3/2} \frac{(T_{кр} - T_k)^{3/2}}{\rho_k^5} \quad (8)$$

или, принимая во внимание правило Гульдберга,

$$\mu = \left(\frac{K_{Э}}{2c_B} \right)^{3/2} \frac{T_k^{3/2}}{(\rho_k)^5}, \quad (8a)$$

где ρ_k — плотность жидкости при температуре кипения.

Если принять $\rho^t = \rho_4^{20} - \gamma(T - 293)$, подставить в уравнение (8a) значение $\rho_k = \rho^t$ при температуре кипения T_k К и решить его относительно γ , то получим

$$\gamma = \frac{(2c_B)^{0.3} \mu^{0.2} (\rho_4^{20}) - (T_k K_{Э})^{0.3}}{(2c_B)^{0.3} \mu^{0.2} (T_k - 293)}. \quad (9)$$

Это уравнение не является строгим, так как в его основе лежат не законы, а более или менее хорошо сохраняющиеся закономерности. Однако из него следует, что величину γ следует изображать как

$$\gamma = f(T_k, \mu, \rho_4^{20}), \quad (9a)$$

т. е. как функцию, по крайней мере, трех переменных: температуры кипения, массы молекул μ и стандартной плотности ρ_4^{20} .

Из этих трех независимых переменных только две, T_k (или t_k) и ρ_4^{20} , составляют обязательную принадлежность всякого паспорта на нефтяные топлива и другие нефтепродукты (не масла) и, следовательно, их можно использовать для определения температурных поправок плотности. Упрощение выражения (9a) в виде $\gamma = f(t_k, \rho_4^{20})$ должно, по-видимому, дать менее четкую общую зависимость, чем $\gamma = f(t_k, \rho_4^{20}, \mu)$, но лучше, чем $\gamma = f(\rho_4^{20})$ или $\gamma = f(t_k)$.

Рейнольдс в работе [5], исследуя изменение объема нефтепродуктов под влиянием температуры и внешнего давления, применил для учета влияния химической природы нефтепродуктов характеристический фактор $K = T_k^{1/3} / \rho_4^{20}$.

Исследуя, таким образом, коэффициенты расширения и сжатия как функцию T_k и ρ_4^{20} , он получил зависимость, которая удовлетворительно приближалась к данным наблюдений. На возможность такого пути решения задачи указывали также Гамсон и Ватсон [6].

Автор работы [7] показал, что характеристический фактор K пропорционален плотности жидкости при температуре кипения и что использование ее как определяющей физической величины улучшает обобщающие зависимости. Однако эта величина ускользнула от внимания исследователей и не служила объектом специального изучения. Поэтому, чтобы найти общую зависимость коэффициентов расширения углеводородов α , автор

работы [4] использовал характеристический фактор K и на основании экспериментальных данных для 106 индивидуальных углеводородов построил общую зависимость $\alpha = f(\rho_4^{20}, K)$. Оказалось, что такая зависимость выявляется достаточно удовлетворительно. Среднее расхождение между экспериментальными и найденными по диаграмме значениями α составляет 0,2% при максимальном отклонении 2,3% [4]. На основании этой зависимости и экспериментальных данных настоящей работы были составлены новая диаграмма (рис. 7) зависимости $\gamma = f(\rho_4^{20}, t_k)$, и табл. 2

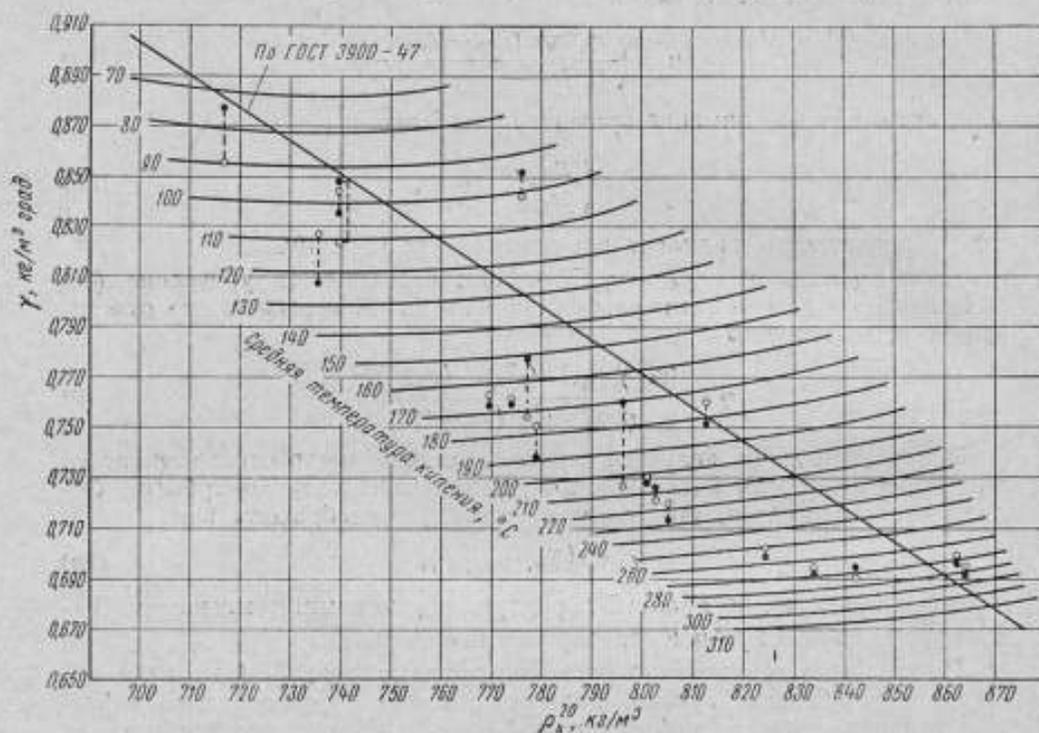


Рис. 7. Диаграмма зависимости $\gamma = f(\rho_4^{20}, t_k)$.

Черные кружки — температурные поправки плотности, найденные экспериментально, светлые — по табл. 3.

температурных поправок плотности нефтепродуктов, основанная на использовании стандартных данных плотности, определяемой по ГОСТ 3900—47*, и средней температуры кипения устанавливаемой по результатам разгонки нефтепродукта по ГОСТ 2177—59. На диаграмме (рис. 7) черными кружками нанесены температурные поправки плотности исследованных нефтепродуктов, найденные экспериментально, и светлыми кружками — по табл. 2.

При дальнейшем обсуждении вопроса будем иметь в виду следующие обстоятельства.

1. Еще не существует такой теории жидкостей, которая позволила бы установить достаточно строгие связи температурного коэффициента

* ГОСТ 3900—47 включает методы определения стандартной плотности ρ_4^{20} и пересчета других температур на стандартную. Таблица температурных поправок является приложением к этому стандарту.

расширения α или температурной поправки плотности γ с другими определяющими параметрами и физическими величинами.

2. Некоторые общие зависимости, известные в физической химии как правила и не сформулированные из-за отсутствия этой теории в строгих формах, указывают на то, что величина γ должна быть охарактеризована, по крайней мере, тремя независимыми переменными: $T_{кр}$, ρ_4^{20} и μ (критической температурой, плотностью и массой молекулы углеводорода).

3. Эта, по-видимому, наиболее совершенная форма определения γ как функции трех независимых переменных не может быть реализована для практических целей, так как определение двух независимых переменных — массы молекулы и критической температуры — никакими нормативными документами не предусмотрено и во всех обязательных товарных характеристиках эти данные, как ненужные, отсутствуют.

4. Для практических целей представляется возможным использовать только две характеристики нефтепродуктов: ρ_4^{20} и температуру кипения по данным стандартной разгонки, т. е. зависимость $\gamma = f(t_k, \rho_4^{20})$. Это является упрощением зависимости $\gamma = f(T_{кр}, \mu, \rho_4^{20})$, однако она должна более точно установить значение γ , чем зависимость $\gamma = f(t_k)$ или $\gamma = f(\rho_4^{20})$.

Предложенный путь определения γ по стандартным величинам ρ_4^{20} и средним температурам кипения по фракционному составу ГОСТ 2177—59 является единственно возможным следствием, вытекающим из приведенных выше положений. Оставалось экспериментально установить, насколько этот путь позволяет уменьшить погрешности в значениях γ , применяемых для практических расчетов.

В табл. 3 сведены результаты проведенных опытов и даны характеристики взятых для исследования нефтепродуктов. Температурные поправки плотности найдены: γ_s — экспериментально, γ_t — по таблицам ГОСТ 3900—47, γ_r — по табл. 2. При этом γ_r определяет γ как функцию ρ_4^{20} , а γ_t — как функцию ρ_4^{20} и t_k .

Значения дисперсий S_0 и S_γ (графы 7 и 8) получены при обработке зависимости $\rho_4^t = \rho_4^0 - \gamma t$ по способу наименьших квадратов. Промежуточные значения ρ и t_k табл. 3 получены линейной экстраполяцией табличных данных. Из сопоставления их следует, что среднее квадратическое отклонение Δ_r экспериментальных результатов от ГОСТ 3900—47 по 18 испытанным нефтепродуктам составляет 0,032, а отклонение Δ_t экспериментальных данных от приведенных в табл. 2 — 0,014, т. е. вдвое меньше.

При определении γ_t температуру кипения брали как среднюю объемную по разгонке по формуле

$$t_k = \frac{t_{10\%} + t_{20\%} + \dots + t_{90\%}}{9}$$

или как температуру кипения при отгонке 50% объема пробы. Применение средней объемной температуры кипения по кривой разгонки не дало никаких преимуществ, поэтому во всех случаях за температуру кипения нефтепродуктов брали температуру отгона 50% объема пробы. По-видимому, можно считать, что пользование температурными поправками плотности табл. 2 позволит в общем примерно вдвое уменьшить погрешности от пересчетов плотностей нефтепродуктов.

Новая система определения температурных поправок связана с необходимостью использовать две характеристики — плотность и фракционный состав, что в известной мере усложняет нахождение поправок. Однако

Температурные поправки плотности нефтепродуктов γ кг/(м³·град)

Плотность, ρ кг/м ³	Температура кипения (°С) при оттоке по ГОСТ 2177—59 50% объема пробы									
	70	80	90	100	110	120	130	140		
700	0,886									
710	0,885	0,870								
720	0,883	0,869	0,855	0,841	0,826	0,814				
730	0,882	0,868	0,854	0,840	0,825	0,812	0,799			
740	0,882	0,868	0,853	0,839	0,824	0,812	0,799	0,787		
750	0,883	0,868	0,854	0,840	0,825	0,812	0,799	0,787		
760	0,885	0,870	0,855	0,841	0,827	0,813	0,800	0,788		
770			0,858	0,843	0,828	0,814	0,801	0,789		
780			0,862	0,846	0,831	0,817	0,804	0,791		
790					0,835	0,820	0,807	0,794		
800						0,824	0,810	0,797		
810							0,814	0,800		
820								0,805		

Плотность, ρ кг/м ³	Температура кипения (°С) при оттоке по ГОСТ 2177—59 5% объема пробы									
	150	160	170	180	190	200	210	220		
750	0,776									
760	0,777	0,766								

Плотность, ρ кг/м ³	Температура кипения (°С) при оттоке по ГОСТ 2177—59 10% объема пробы									
	230	240	250	260	270	280	290	300	310	
770	0,778	0,767	0,756							
780	0,779	0,769	0,757	0,748	0,736	0,728				
790	0,783	0,771	0,760	0,749	0,738	0,730	0,722			
800	0,785	0,774	0,762	0,751	0,740	0,732	0,724			0,717
810	0,789	0,777	0,765	0,754	0,743	0,734	0,726			0,719
820	0,793	0,780	0,769	0,756	0,746	0,737	0,729			0,722
830	0,797	0,784	0,772	0,760	0,749	0,740	0,731			0,724
840			0,777	0,764	0,749	0,743	0,734			0,727
850					0,757	0,747	0,738			0,730
860						0,742	0,738			0,735
870										

Плотность, ρ кг/м ³	Температура кипения (°С) при оттоке по ГОСТ 2177—59 10% объема пробы									
	230	240	250	260	270	280	290	300	310	
800	0,710	0,704	0,700	0,694	0,688	0,683				
810	0,712	0,706	0,702	0,695	0,689	0,684	0,680			0,671
820	0,715	0,708	0,704	0,697	0,691	0,686	0,681	0,675		0,672
830	0,718	0,711	0,704	0,699	0,692	0,688	0,683	0,678		0,673
840	0,720	0,713	0,706	0,699	0,692	0,688	0,685	0,680		0,675
850	0,723	0,716	0,709	0,701	0,695	0,690	0,685	0,680		0,675
860	0,727	0,720	0,712	0,704	0,698	0,692	0,688	0,682		0,677
870					0,701	0,696	0,691	0,687		0,680

Результаты исследования температурных поправок плотности образцов некоторых нефтепродуктов

Номер пробы по табл. 1	Нефтепродукт	ρ_4^{20} кг/м ³	$t_K, ^\circ\text{C}$		Температурные поправки γ кг/(м ³ ·град)						Разность Δ	
			средн.	50% объемн	γ_5	$S_{\gamma \cdot 10^3}$	γ_T	γ_T	γ_T	$\Delta_T = \gamma_5 - \gamma_T$	$\Delta_T = \gamma_5 - \gamma_T$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Топливо: ТС-1	778,1	178	175	0,738	0,31	6	0,805	0,752	-0,067	-0,014	
4	То же	776,4	176	172	0,778	0,10	2	0,805	0,755	-0,027	+0,023	
6	812,1	178	174	0,752	0,13	2	0,752	0,761	0,000	-0,009	
9	Т-2	773,0	165	164	0,760	0,51	9	0,805	0,763	-0,045	-0,003	
	Дизельное топливо											
2	марки:	840,7	280	276,5	0,695	0,05	1	0,712	0,690	-0,017	+0,005	
5	«Л»	823,3	255	252	0,699	0,07	2	0,739	0,702	-0,040	-0,003	
7	«Л»	861,3	272	268	0,696	0,1	3	0,686	0,699	+0,010	-0,003	
3	«С»	833,3	270	267	0,692	0,07	2	0,725	0,693	-0,033	-0,001	
8	«ДС»	863,1	279	277	0,691	0,06	1	0,686	0,694	+0,005	-0,003	
11	«З»	800,5	207	203	0,729	0,13	1	0,765	0,729	-0,036	0,000	
18	«Э»	802,1	218	215	0,727	0,09	2	0,765	0,720	-0,038	+0,007	
	Бензин:											
10	Б-70	738,5	98	97	0,836	0,41	8	0,857	0,844	-0,021	-0,008	
12	А-74	715,7	94	90	0,879	0,32	6	0,884	0,855	-0,005	-0,024	
15	А-76	738,5	113	111	0,847	0,5	1	0,857	0,824	-0,010	+0,023	
17	«Экстра»	734,5	107	109	0,806	0,42	1	0,857	0,827	-0,051	-0,021	
19	Смесь: бензин Б-70 и 30% толуола	775,1	102	102	0,851	1,33	21	0,805	0,844	+0,046	+0,007	
	Керосин:											
13	осветительный	804,2	223	215	0,714	0,29	8	0,765	0,722	-0,051	-0,008	
14	тракторный	795,3	196	205	0,761	0,18	3	0,778	0,727	-0,017	+0,034	
16	Уайтспирт	768,6	165	164	0,758	0,08	1	0,818	0,764	-0,060	-0,006	

природа расширения жидкостей такова, что всякие попытки получить общие уточненные таблицы поправок обязательно потребуют усложнения способа нахождения поправок. Использование простой формы определения поправки в виде $\gamma = f(\rho)$ для более точного учета возможно только в случае установления поправок для отдельных видов нефтепродуктов одного происхождения. Этот путь вряд ли может быть оправдан ввиду возможности смешения топлив разных сортов на перевалочных и других нефтебазах, а также получения отдельных видов топлив компаундированием.

Составленная табл. 2 температурных поправок для нефтепродуктов с пределами плотности ρ_4^{20} от 700 до 870 кг/м³ охватывает те из них, которые применяются в качестве моторного топлива, т. е. как раз нефтепродукты, для которых уточнение температурных поправок может быть наиболее необходимым. Товарные нефтепродукты с плотностью ниже 870 кг/м³ относятся к разного рода маслам, для которых целесообразно оставить температурные поправки плотности, определенные как $\gamma = f(\rho)$ таблицей ГОСТ 3900—47.

ВЫВОДЫ

1. Изучен вопрос о составлении уточненных таблиц температурных поправок плотности нефтепродуктов.

2. Установлено, что зависимость вида $\gamma = f(\rho)$, применяемая для составления таблиц температурных поправок плотности нефтепродуктов, и общая зависимость вида $\gamma = f(t_k)$ не могут быть основой для решения этой задачи.

3. Найдено, что температурную поправку плотности можно определить более точно как функцию массы молекулы, стандартной плотности и критической температуры $\gamma = f(\mu, \rho_4^{20}, T_{кр})$. Однако такую зависимость невозможно использовать для практических целей, так как комплекс этих сведений не является обязательной характеристикой нефтепродуктов и не вносится в их паспорт. В упрощенном виде эту зависимость можно представить как $\gamma = f(\rho_4^{20}, \mu, t_k)$, однако и ее по тем же причинам невозможно применить для практических целей.

4. В более упрощенном виде, возможном для практического использования, поправки γ могут быть определены как $\gamma = f(\rho_4^{20}, t_k)$. Плотность ρ_4^{20} и температура кипения или фракционный состав являются регламентированными характеристиками всех нефтепродуктов и указываются как обязательные в их паспортах. На основании зависимости между коэффициентами расширения α уравнения

$$\rho_4^t = \rho_4^0(1 - \alpha t)$$

и характеристическим фактором

$$K = T_k^{1/3} / \rho_4^{20}$$

для 106 индивидуальных углеводородов и данных исследований 18 нефтепродуктов различного происхождения составлена диаграмма (рис. 7), связывающая температурные поправки плотности γ с плотностью ρ_4^{20} и средними температурами кипения нефтепродуктов и табл. 2 температурных поправок плотности. Сравнены два метода определения температурных поправок плотности по таблицам: ГОСТ 3900—47 на основе зависимости $\gamma = f(\rho)$ и по приведенной в настоящей работе табл. 2, основанной на связи $\gamma = f(\rho, t_k)$.

Оказалось, что среднее квадратическое отклонение температурных поправок плотности от экспериментально найденных вдвое меньше во втором случае, чем в первом. Несмотря на некоторую ограниченность экспериментальных данных, служивших основой проведенного анализа и составления предложенной в табл. 2 зависимости $\gamma = f(\rho_4^{20}, t_x)$, числовое ее выражение можно считать удовлетворительным. Маловероятно, что рекомендованные поправки будут существенно улучшены привлечением для обработки большего экспериментального материала.

5. Практическая целесообразность введения нового метода определения температурных поправок плотности нефтепродуктов подтверждается требованиями точности учета. Новая табл. 2 температурных поправок плотности нефтепродуктов может быть введена для практического использования, если имеется требование в повышении точности товарного учета нефтепродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schoneck U. u. Weber W. «Erdöl und Kohle», 1960, Bd. 13, № 10, S. 738.
2. Худякова Л. Д. и Чистович П. С. Исследование плотностей нефтепродуктов в пределах температур от 0 до 50° С. «Труды ВНИИМ», вып. 6 (22). М.—Л., Машгиз, 1934.
3. Criswold a Ju-Nam-Chew. «Industrial Edition», 1946, v. 38, № 4, p. 364.
4. Коллеров Д. К. Физико-химические свойства сланцевых и каменноугольных смол. М.—Л., Химтехиздат, 1951.
5. Reynolds P. M. «Oil and Gas Journal», 1948, v. 46, № 45, p. 96.
6. Gamson B. W. a. Watson K. M., «National Petroleum News», Techn. Sect., 1944, v. 36, № 18, p. R. 258.
7. Коллеров Д. К. К вопросу о физической сущности показателя $K = T^{1/2}/\rho_4^{20}$ Сб. «Химия и технология продуктов переработки сланцев». Л., Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1954.

Статья поступила
5/II 1965 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ГАЗА
И СОДЕРЖАНИЯ В НЕМ ОТДЕЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Современная аналитическая техника располагает многими методами и приборами, позволяющими определять содержание в газе даже очень малого количества отдельных примесей. Однако во многих случаях необходимо знать степень общей чистоты газа, например газов, применяемых в производстве полимерных материалов. Для метрологических работ, связанных с созданием стандартных образцов газов и газовых смесей, особое значение приобретает аттестация газов. Образцы чистых газов и газовых смесей известного состава необходимы для установления погрешностей аналитического контроля состава или чистоты газов, для оценки методов работы контрольно-аналитических лабораторий, проверки результатов анализа химиков-аналитиков, установления наиболее правильных и точных методов анализа разных сред и для поверки и градуировки образцовых приборов. В связи с этим к точности и достоверности определения степени чистоты контрольных образцов газов предъявляются высокие требования и для их аттестации должны быть предусмотрены надежные, независимые и объективные физические методы. Одним из таких методов является установление степени чистоты газа по точке его плавления. Теория и аппаратура, используемые в этом методе, описаны в работе [1] и были применены для контроля степени чистоты бутадиена. Вариант этого метода описан в работе [2]. К сожалению, данный метод применим только для легко сжижаемых тяжелых углеводородных газов. Более общий метод, исследованный Вошборном [3], основан на измерении давления насыщенного пара во время изотермической конденсации или испарения газа.

Для определения примеси в бинарной смеси в долях моля x_B Вошборн вывел уравнение

$$x_B = \frac{k_B(p_1 - p_A)}{p_1(k_B - p_A)}, \quad (1)$$

где k_B — коэффициент Генри для примеси B в растворе газа A ;

p_1 — давление равновесия при некоторой температуре, когда система состоит из пренебрежимо малого количества жидкости и большого количества пара;

p_A — давление насыщенного пара чистого компонента A при той же температуре.

Уравнение (1) можно преобразовать выделением величины p_A или k_B . В первом случае получим уравнение

$$x_B = \frac{k_B \Delta p}{(p_2 - k_B)^2 + \Delta p (2k_B - p_2)}, \quad (2)$$

где $\Delta p = p_2 - p_1$, p_2 — давление равновесия, когда система состоит из пренебрежимо малого количества пара и большого количества жидкости;

во втором случае

$$x_B = \frac{\delta \left(1 + \frac{\delta}{\Delta p}\right)}{p_2 + 2\delta + \frac{\delta^2}{\Delta p}} \approx \frac{\delta \left(1 + \frac{\delta}{\Delta p}\right)}{p_2}, \quad (3)$$

где $\delta = p_A - p_2$.

Уравнения (1)–(3) выведены [3] в предположении, что законы Генри и Рауля применимы к сжиженным газам. Это допустимо при малом содержании примеси, т. е. когда испытывают почти чистый газ.

Применяя метод Вошборна, необходимо соблюсти следующие условия: исследуемый газ должен иметь только одну примесь (бинарная смесь) и не являться азеотропной смесью. Кроме того, должно быть известно, какая именно примесь имеется в газе и каковы ее основные свойства. Важным условием применения метода Вошборна является сохранение постоянства температуры в течение относительно длительного промежутка времени [4].

Уравнения (2) и (3) могли бы быть основой для объективного определения степени чистоты газа, так как их выводят теоретически и при расчетах используют данные точных измерений. Однако на практике приходится сталкиваться с существенными трудностями. Так, расчетное уравнение (3) предусматривает, что величина δ известна. Между тем, когда проба оказывается почти чистым веществом, значение δ обычно становится неизвестным. Его нельзя вычислить на основе наблюдений p_2 , а значением p_A по литературным данным воспользоваться нельзя, так как такие величины очень чувствительны к температуре; необходимо тождество температуры и оперирование величиной δ в очень узких границах. Только при давлении, близком к атмосферному, и при наличии чистого компонента A значения p_2 и δ можно определить экспериментально, но обычно эти условия трудно реализовать и прежде всего из-за отсутствия действительно чистых газов (компонентов A).

Для определения чистоты газа предпочтительнее пользоваться уравнением (2), однако для этого следует знать коэффициент Генри k_B , который во многих случаях неизвестен. Для веществ определенных классов удалять примеси обычными процессами очистки трудно. Так как эти примеси очень сходны с основным веществом (компонентом A), во многих случаях можно допустить, что смесь является идеальным раствором и $k_B = p_B$, т. е. что коэффициент k_B равен давлению насыщенных паров чистого компонента B . Тогда

$$x_B = \frac{p_B \Delta p}{(p_2 - p_B)^2 + \Delta p (2p_B - p_2)}. \quad (4)$$

Использование уравнения (4) принципиально связано с теми же затруднениями, что и уравнения (3), поскольку определение значения $(p_2 - p_B)$ ничем не отличается от определения $(p_A - p_2)$.

Таким образом, хотя метод Вошборна и основывается на экспериментальной и теоретической базах, но не позволяет определить примеси в бинарной смеси с большой точностью. Кроме того, наличие третьего компонента исключает возможность использования уравнений (1)–(4).

Задачу определения степени чистоты газа можно упростить, если взять почти чистый газ и аттестацию соединить с процессом четкого разделения его. В этом случае можно принять, что поведение примесей в газе подчиняется закону Рауля. Если взять почти чистое вещество, то при его дистилляции или ректификации средняя фракция (проба) обычно бывает свободна как от более низко-, так и от более высококипящих примесей.

Тогда эту фракцию можно принять за вещество сравнения (чистый компонент A). При этом процесс определения степени чистоты газа будет складываться из изотермической дистилляции или ректификации пробы газа и измерения разности давлений Δp между начальной и средней, между средней и конечной порциями взятой пробы.

Для более четкого разделения газа дистилляцию следует проводить под вакуумом и при этом для заполнения конденсационных шариков дифференциального манометра отбирать минимальные порции пробы. При измерении Δp необходимо создать вокруг конденсационных шариков действительно изотермическое поле.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ГАЗА С ОДНОЙ ПРИМЕСЬЮ (БИНАРНАЯ СМЕСЬ)

Обозначим A и B вещества двухкомпонентной смеси, составляющие данную фракцию; p_A^0 и p_B^0 — давления насыщенного пара веществ A и B при температуре t ; x_A и x_B — их молярные доли и p — общее давление смеси при температуре t .

По закону Рауля общее давление смеси

$$p = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B = p_A^0 (1 - x_B) + p_B^0 x_B. \quad (5)$$

Такие же уравнения можно написать для начальной, средней или конечной порции, обозначив их в формулах индексами 1 и 2:

$$p_1 = p_A^0 (1 - x_{B_1}) + p_B^0 x_{B_1}; \quad (6)$$

$$p_2 = p_A^0 (1 - x_{B_2}) + p_B^0 x_{B_2}. \quad (7)$$

Вычитая уравнение (7) из (6), получаем

$$\Delta p = p_1 - p_2 = -p_A^0 x_{B_1} + p_A^0 x_{B_2} + p_B^0 x_{B_1} - p_B^0 x_{B_2}. \quad (8)$$

После преобразования будем иметь

$$\Delta p = (x_{B_1} - x_{B_2}) (p_B^0 - p_A^0), \quad (9)$$

где p_A^0 и p_B^0 — давления насыщенных паров компонентов A и B при температуре измерения Δp , которые в этом случае уже можно взять по данным таблиц.

Разность Δp обычно измеряют при давлениях, равных или близких к атмосферному.

$x_{B_1} - x_{B_2}$ — разность в чистоте, которую можно обозначить Δx_B . Таким образом

$$\Delta x_B = \frac{\Delta p}{p_B^0 - p_A^0}. \quad (10)$$

Если в средней пробе нет примеси B , то по уравнению (10) можно определить количество ее в первоначальном дистиллате или остатке. Если большая часть примеси B содержится в первоначальном дистиллате или остатке, то Δx_B укажет количество ее, приближающееся к действительному. В любых других случаях Δx_B определяет разницу в чистоте первой и второй порций и дает количество примесей, меньшее действительного. В результате сравнения значений Δp , полученных для порций исследуемого образца, взятых в начале, середине и конце отгона, при дистилляции можно сделать определенные заключения. Разница между давлением пара начальной и средней порций при температуре около точки кипения при-

близительно чистого газа указывает на присутствие только низкокипящей примеси при условии, что нет разницы между давлением пара средней и конечной порций.

Если разницы между давлением пара начальной и средней порций нет и имеется лишь некоторая разница между давлением пара средней и конечной порций, то это указывает на присутствие только высококипящей примеси.

Измерение Δp является наиболее ответственной операцией в этом методе определения чистоты газа. Из анализа уравнения (10) видно, что определение малой величины Δx требует либо большой разности ($p_B^0 - p_A^0$), либо измерений Δp с большой точностью. Так, чтобы обнаружить 0,0001-молярную долю примеси при измерениях Δp с помощью нониуса

на ртутном дифференциальном U-образном манометре, разность в давлении насыщенного пара чистого газа p_A^0 и загрязнителя p_B^0 должна состав-

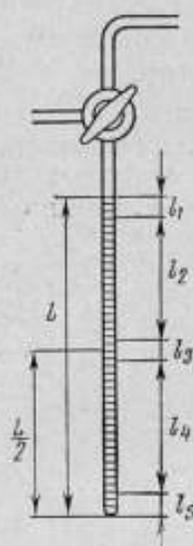


Рис. 1. Схема отбора порций для загрузки шариков дифференциального манометра.

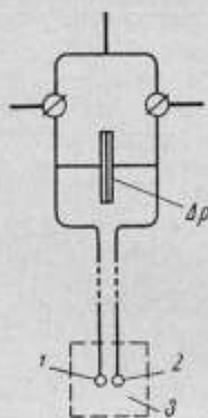


Рис. 2. Схема устройства для измерения Δp .

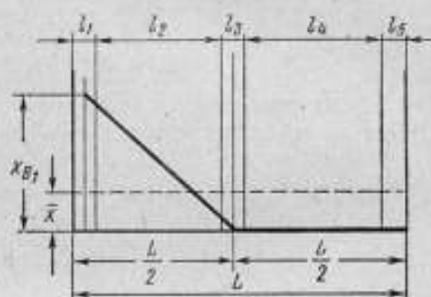


Рис. 3. Схема распределения примесей по порциям пробы.

лять, по крайней мере, около 70 нн/м^2 ($\sim 500 \text{ мм рт. ст.}$). Для определения примесей, точки кипения которых находятся вблизи температуры кипения чистого газа, необходимо повысить точность измерения Δp . Высокую точность дает применение дифференциального емкостного манометра, позволяющего отсчитать разницу в давлении до $0,013 \text{ нн/м}^2$ ($0,1 \text{ мм рт. ст.}$).

Расчет степени чистоты газа можно уточнить, имея дополнительные сведения об относительных количествах отобранных порций пробы, когда значения Δp между средней и конечной или между начальной и средней порциями указывает на отсутствие примеси.

Шарики дифференциального манометра заполняют начальной, средней и конечной порциями пробы газа из градуированного капиллярного мерника, так что всегда можно установить относительные количества взятых порций.

Для дальнейших рассуждений примем схему и введем обозначения отобранных порций пробы, показанные на рис. 1.

Общее количество взятой на анализ пробы эквивалентно высоте заполнения L капиллярного мерника:

$$L = l_1 + l_2 + l_3 + l_4 + l_5,$$

где l_1 — начальная порция пробы газа для заполнения шарика;

l_2 — количество газа, отогнанного до заполнения шарика средней порцией;

l_3 — средняя порция для заполнения шарика;

l_4 — количество газа, отогнанного перед заполнением шарика конечной порцией;

l_5 — конечная порция для заполнения шарика.

Шарики 1 и 2 дифференциального манометра (рис. 2) помещают в ртутную ванну 3, которую охлаждают в сосуде Дьюара, и наполняют шарик 1 начальной порцией газа, а затем шарик 2 — средней порцией. Измеряют возникшую Δp , освобождают шарик 1 от предыдущей порции и заполняют его конечной порцией газа. Вновь измеряют Δp . Для исключения систематической погрешности аппаратуры повторные измерения с новой порцией исследуемого газа можно проводить, загружая шарики в обратном порядке, т. е. заполняя начальной порцией второй шарик, и т. д.

Случай 1. Получена разница давлений между начальной и средней порциями насыщенного газа и не обнаружена разница давлений между средней и конечной порциями. Это означает, что в газе имеется низкокипящая примесь, которую отгоняют в первой половине пробы. Высококипящих примесей нет, и, следовательно, $x_B = 0$. Распределение примеси по частям пробы при дистилляции для этого случая показано на рис. 3. Из него следует, что среднее содержание примесей в пробе определяется соотношением

$$\frac{x_{B_1}}{\bar{x}} = \frac{4L}{L - l_1},$$

откуда среднее содержание примесей \bar{x} в пробе газа будет

$$\bar{x} = x_{B_1} \frac{L - l_1}{4L}.$$

Так как

$$x_{B_1} = \Delta x = \frac{\Delta p}{p_B^0 - p_A^0},$$

то

$$\bar{x} = \frac{\Delta p}{p_B^0 - p_A^0} \cdot \frac{L - l_1}{4L}, \quad (11)$$

Если l_1 достаточно мало, то

$$\bar{x} = \frac{1}{4} \frac{\Delta p}{p_B^0 - p_A^0}. \quad (12)$$

Случай 2. Разница в давлении насыщенных паров между начальной и средней порциями газа не обнаружена, но есть разница давлений паров между средней и конечной порциями. Следовательно, газ содержит только высококипящую примесь. Этот случай аналогичен первому (11) с той лишь разницей, что

$$\bar{x} = \frac{\Delta p}{p_A^0 - p_B^0} \cdot \frac{L - l_5}{4L} \quad (13)$$

или

$$\bar{x} = \frac{1}{4} \frac{\Delta p}{p_A^0 - p_B^0}. \quad (14)$$

Оба случая определения степени чистоты газа возможны, когда примеси в газе существенно отличаются от основного вещества по температуре кипения и когда есть уверенность в присутствии только одной примеси.

Оказывается, совсем не обязательно знать, какая именно примесь имеется в газе. Это можно подтвердить следующим примером. В работе [5] получена окись углерода действием фосфорной кислоты на муравьиную. Разница давлений насыщенного пара в начальной и конечной порциях пробы газа была определена в 0,01 мм рт. ст. (1,33 н/м²). Полученная окись углерода могла содержать азот, водород, метан и более тяжелые углеводороды. Вычисление по уравнению (10) показало: в расчете на азот содержание 0,00002 мольной части его; в расчете на водород — значительно меньше; в расчете на метан — 0,00001 мольной части и в расчете на более тяжелые углеводороды — значительно меньше.

Приведенные данные показывают, что газ был очень высокой чистоты.

Случай 3. Обнаруживается разница в давлении насыщенных паров как между начальной и средней, так и между средней и конечной порциями.

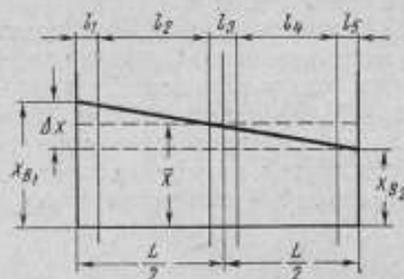


Рис. 4. Схема распределения примесей по порциям пробы.

Этот случай является более сложным и здесь возможны три варианта:

1. Примесь при дистилляции удаляется в течение всего процесса перегонки и лишь в конечной порции ее нет.

2. Примесь при дистилляции не удаляется в течение всего процесса перегонки. Δp показывает разницу в содержании примеси начальной и конечной порций.

3. Низкокипящая примесь удаляется к моменту отбора средней порции, являющейся чистым веществом, но имеется вторая примесь — высококипящая.

Определение степени чистоты бинарной смеси по первому и второму вариантам, как и определение степени чистоты с несколькими примесями (вариант 3), оказывается невозможным без дополнительных сведений. Эти сведения можно получить хроматографическим анализом взятых для измерения начальной, средней и конечной порций пробы газа.

Первый вариант. Хроматографический анализ показывает, что примесь есть в начальной и средней порциях и ее нет в последней. Аналогично уравнениям (11) и (12), содержание примеси находят по уравнениям

$$\bar{x} = \frac{\Delta p}{p_B^0 - p_A^0} \cdot \frac{L - l_n}{2L} \quad (15)$$

или

$$\bar{x} = \frac{1}{2} \frac{\Delta p}{p_B^0 - p_A^0} \quad (16)$$

Второй вариант. Если по первому варианту устанавливали только отсутствие примеси в конечной порции, то по второму варианту одних качественных сведений о примеси оказывается недостаточно.

Количественная хроматография не является прецизионным методом определения степени чистоты почти чистых газов, однако она позволяет установить число, характер примесей и с достаточной точностью относительное их содержание. Эти сведения оказываются достаточными для решения всех последующих задач. Схема определения содержания примесей в бинарной смеси для рассматриваемого случая показана на рис. 4.

Обозначим

$$p_B^0 - p_A^0 = a. \quad (17)$$

По хроматограммам получаем соотношение

$$\frac{x_{B_2}}{x_{B_1}} = y_1 \quad (18)$$

Комбинирование уравнений (9, 17 и 18) дает

$$x_{B_1} = \frac{\Delta p}{a(1-y_1)}$$

и

$$x_{B_2} = \frac{\Delta p \cdot y_1}{a(1-y_1)}$$

Так как среднее содержание примеси \bar{x} в пробе газа для данного случая

$$\bar{x} = \frac{1}{2}(x_{B_1} + x_{B_2}),$$

то

$$x = \frac{\Delta p(1+y_1)}{2a(1-y_1)}$$

Третий вариант. Случай относится к определению тройных смесей и рассмотрен ниже.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ГАЗА С ДВУМЯ ПРИМЕСЯМИ (ТРОЙНЫЕ СМЕСИ)

Для этих измерений необходимы хроматографические анализы взятых проб газа. Их следует проводить после измерений Δp .

Случай 1. Наблюдается разница в давлении насыщенного пара между начальной и средней и между средней и конечной порциями пробы газа.

В первой порции обнаружена низкокипящая примесь, в средней порции примеси нет, а в последней — хроматографический анализ обнаруживает одну высококипящую примесь *C*. Таким образом, газ содержит две примеси. При дистилляции низкокипящая примесь перешла в первую половину отгона, а высококипящая — во вторую. Если пренебречь поправкой на величину отгона, то по формулам (12) и (14) получаем среднее содержание примесей в пробе

$$\bar{x} = \bar{x}_B + \bar{x}_C = \frac{1}{4} \left[\frac{\Delta p_{nc}}{p_B^0 - p_A^0} + \frac{\Delta p_{cs}}{p_A^0 - p_C^0} \right],$$

где Δp_{nc} и Δp_{cs} — соответственно разность давлений насыщенных паров между начальной и средней и между средней и конечной порциями пробы газа;

p_B^0 и p_C^0 — давления насыщенного пара примесей *B* и *C* в их чистом виде при температуре измерения Δp , которые можно взять по табличным данным.

Случай 2. Наблюдается разница в давлении насыщенного пара между начальной и средней и между средней и конечной порциями пробы газа. По хроматограмме находим, что две примеси содержатся в первой порции, те же примеси имеются во второй порции, а последняя порция никаких примесей не имеет.

Для трехкомпонентной смеси по закону Рауля

$$p = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B + p_C^0 x_C$$

Для начальной порции соответственно

$$p_1 = p_A^0 x_{A_1} + p_B^0 x_{B_1} + p_C^0 x_{C_1} \quad (19)$$

Среднюю порцию в данном случае можно не принимать во внимание и допустить, что примеси при дистилляции убывают равномерно.

Для конечной порции дистиллата

$$p_3 = p_A^0 x_{A_3} + p_B^0 x_{B_3} + p_C^0 x_{C_3}. \quad (20)$$

Вычитание уравнения (20) из (19) и преобразование дают

$$\begin{aligned} \Delta p = p_1 - p_3 = (p_B^0 - p_A^0) x_{B_1} + (p_C^0 - p_A^0) x_{C_1} - \\ - (p_B^0 - p_A^0) x_{B_3} - (p_C^0 - p_A^0) x_{C_3}. \end{aligned} \quad (21)$$

Решая уравнение (21), при условии, что для конечной пробы $x_{B_3} = 0$ и $x_{C_3} = 0$, получаем

$$\Delta p = (p_B^0 - p_A^0) x_{B_1} + (p_C^0 - p_A^0) x_{C_1}. \quad (22)$$

Обозначим

$$p_C^0 - p_A^0 = c. \quad (23)$$

По хроматограмме

$$\frac{x_{C_1}}{x_{B_1}} = y_2. \quad (24)$$

Комбинируя выражения (22) с (24) и учитывая формулы (17) и (23), получаем

$$x_{B_1} = \frac{\Delta p}{a + cy_2}, \quad (25)$$

$$x_{C_1} = \frac{\Delta py_2}{a + cy_2}. \quad (26)$$

Так как $\bar{x} = \frac{1}{2} (x_{B_1} + x_{C_1})$, то содержание примесей в пробе

$$\bar{x} = \frac{\Delta p (1 + y_2)}{2(a + cy_2)}. \quad (27)$$

Введение поправки на объем порции l требует умножения правой части выражения (27) на соотношение $(L - l)/L$, но эти поправки обычно не имеют особого значения. Содержание отдельных примесей B и C в долях моля легко можно найти из соотношений $x_{B_1}/2\bar{x}$ и $x_{C_1}/2\bar{x}$ соответственно.

Случай 3. Обнаружена разница давлений насыщенных паров между начальной и средней и между средней и конечной порциями пробы газа. В первой и конечной порциях содержатся обе примеси. При дистилляции взятой пробы примеси полностью не отделяются от основного вещества и содержатся в первой, средней и конечной порциях.

Подставив в уравнение (21) обозначения (17) и (23), после преобразования получаем

$$\Delta p = a (x_{B_1} - x_{B_3}) + c (x_{C_1} - x_{C_3}). \quad (28)$$

Хроматограммы начальной и конечной порций пробы дают отношения (18), (24) и

$$y_3 = \frac{x_{C_3}}{x_{B_3}}. \quad (29)$$

Комбинируя выражения (18), (24), (28) и (29) и обозначив

$$H = a (1 - y_1) + c (y_2 - y_3),$$

получим

$$x_{B_1} = \frac{\Delta p}{H}, \quad x_{B_3} = \frac{y_1 \Delta p}{H}, \quad x_{C_1} = \frac{y_2 \Delta p}{H}, \quad x_{C_3} = \frac{y_3 \Delta p}{H}. \quad (30)$$

Так как

$$\bar{x} = \frac{1}{2} (x_{B_1} + x_{B_2} + x_{C_1} + x_{C_2}),$$

то общее количество примесей получаем как полусумму уравнений (30):

$$\bar{x} = \frac{\Delta p (1 + y_1 + y_2 + y_3)}{2H}. \quad (31)$$

Определение степени чистоты газа с тремя примесями
(четырёхкомпонентные смеси)

Для этого случая также необходимо иметь данные хроматографического анализа проб газа. Следует отметить возможные варианты поведения примесей при очистке: а) примесь удаляется к моменту отбора средней порции или б) конечной порции; в) примесь не удаляется, но к моменту отбора конечной порции уменьшается ее процентное содержание в пробе.

В четырехкомпонентной смеси каждая из трех примесей может вести себя по любому из трех указанных вариантов и находиться в любом сочетании с другими примесями. В практике мы можем встретить до 27 различных вариантов сочетаний примесей. Поэтому ограничимся рассмотрением такого случая, когда все три примеси характеризуются вариантом «б». Он интересен тем, что является наиболее общим, так как формулой, выведенной для этого случая, можно пользоваться в любом другом, с той лишь разницей, что отдельные ее члены будут обращаться в нуль и она будет принимать более простой вид.

При выводе формулы для четырехкомпонентной смеси допускаем пропорциональное распределение примеси по длине L . Проводя аналогичные расчеты и принимая во внимание выражения (17) и (32), получаем

$$\Delta p = a (x_{B_1} - x_{B_2}) + c (x_{C_1} - x_{C_2}) + g (x_{D_1} - x_{D_2}), \quad (32)$$

где введено обозначение

$$g = p_D^0 - p_A^0.$$

Разделив обе части уравнения (32) на x_{B_1} и подставив отношения, полученные из хроматограмм

$$y_1 = \frac{x_{D_1}}{x_{B_1}}; \quad y_2 = \frac{x_{D_2}}{x_{B_2}}$$

и выражений (18), (24), (29), будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} x_{B_1} &= \frac{\Delta p}{N}, \\ x_{B_2} &= \frac{\Delta p \cdot y_1}{N}, \\ x_{C_1} &= \frac{\Delta p \cdot y_1}{N}, \\ x_{C_2} &= \frac{\Delta p \cdot y_2}{N}, \\ x_{D_1} &= \frac{\Delta p \cdot y_1}{N}, \\ x_{D_2} &= \frac{\Delta p \cdot y_2}{N}, \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

где

$$N = a(1 - y_1) + c(y_2 - y_3) + g(y_4 - y_5).$$

Так как

$$\bar{x} = \frac{1}{2}(x_{B_1} + x_{B_2} + x_{C_1} + x_{C_2} + x_{D_1} + x_{D_2}),$$

то выражение для подсчета общего количества примесей получаем как полусумму уравнений (33)

$$\bar{x} = \frac{\Delta p(1 + y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5)}{2N}. \quad (34)$$

Таким образом, для случая, когда примеси не удаляются к концу дистилляции, а лишь уменьшается их процентное содержание, выведены формулы (27), (31), (34), по которым может быть определена суммарная примесь для случая двух-, трех-, четырехкомпонентной смеси. При анализе этих формул выявляется закономерность, пользуясь которой можно составить формулы для определения суммарной примеси в газовой смеси с пятью и более компонентами. В случае пятикомпонентной смеси в числитель добавляют два слагаемых y_6 и y_7 , а в знаменатель — одно слагаемое, представляющее произведение разностей $y_6 - y_7$ и $p_E - p_A$. Аналогично поступают для других случаев.

В формулы входят измеряемые величины y и p и вычисляемые B , C , D и т. п., которые определяются как разности табличных значений p_A , p_B , p_C , p_D и т. п. Величина Δp представляет собой разность давлений между начальной и конечной порциями дистиллата и измеряется либо ртутным U-образным, либо дифференциально-емкостным мембранным манометром.

Величины y_1 , y_2 , y_3 , y_4 , y_5 и т. п. представляют собой измеренные по хроматограммам отношения оценок величин x'_{B_2} , x'_{C_2} , x'_{C_4} , x'_{D_2} , x'_{D_4} к x'_{B_1} . При одинаковой чувствительности хроматографа ко всем компонентам примеси можно с достаточной точностью утверждать, что отношение оценок равно отношению самих величин или, иначе говоря,

$$\frac{x_{B_2}}{x_{B_1}} = \frac{x'_{B_2}}{x'_{B_1}}, \quad \frac{x_{C_2}}{x_{B_1}} = \frac{x'_{C_2}}{x'_{B_1}} \text{ и т. д.}$$

Таким образом, зная значения $y_1 \div y_5$, рассчитанные по двум хроматограммам (начальной и конечной порции), и измерив Δp , можно определить содержание средней примеси в пробе, а также, пользуясь формулами, приведенными при рассмотрении каждого частного случая, рассчитать содержание отдельной примеси в пробе.

Погрешности измерений

Рассмотрим наиболее общий случай, когда примесь имеется в начальной, средней и конечной порциях дистиллата. Разберем три варианта этого общего случая для двух-, трех-, четырехкомпонентных смесей. Для определения среднего содержания примеси в пробе необходимо произвести два вида независимых измерений: разности давлений и отношений пиков хроматограмм.

Поскольку мы знаем вид функциональной зависимости нескольких независимых переменных и известны ошибки ее аргументов (Δp , y_1 , y_2 , y_3 , y_4 , y_5), то легко подсчитать погрешности измерений средней примеси в чистом газе.

Согласно основному уравнению теории ошибок для функции с двумя, тремя и более независимыми переменными, предельная относительная

ошибка определяется полным дифференциалом натурального логарифма этой функции. Значения членов берутся по абсолютной величине. Оговариваем сразу, что вычислять абсолютную погрешность нет смысла, так как аргументы имеют различную размерность.

Применительно к рассматриваемому случаю для одной примеси относительная погрешность будет

$$\delta_{\bar{x}} = \pm \left(\left| \frac{2dy_1}{1-y_1^2} \right| + \left| \frac{1}{\Delta p} d\Delta p \right| \right). \quad (35)$$

Для двух примесей

$$\delta_{\bar{x}} = \pm \left[\left| \frac{dy_1 + dy_2 + dy_3}{1+y_1+y_2+y_3} + \frac{ady_1 - cdy_2 + cdy_3}{(1-y_1)a + (y_2-y_3)c} \right| + \left| \frac{1}{\Delta p} d\Delta p \right| \right]. \quad (36)$$

Для трех примесей

$$\delta_{\bar{x}} = \pm \left[\left| \frac{dy_1 + dy_2 + dy_3 + dy_4 + dy_5}{1+y_1+y_2+y_3+y_4+y_5} \right| + \left| \frac{ady_1 - cdy_2 + cdy_3 - gdy_4 + gdy_5}{(1-y_1)a + (y_2-y_3)c + (y_4-y_5)g} \right| + \left| \frac{1}{\Delta p} d\Delta p \right| \right]. \quad (37)$$

ПРИМЕР ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СРЕДНЕЙ ПРИМЕСИ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ И ПОДСЧЕТ ПОГРЕШНОСТИ

Газ этилен содержит примеси этана, ацетилена и углекислого газа и находится при температуре минус 103° С. Находим по справочнику давление насыщенных паров отдельных компонентов при указанной температуре:

$$p_A^0 = p_{C_2H_4}^0 = 760 \text{ мм рт. ст. (100,2 кн/м}^2\text{)},$$

$$p_B^0 = p_{C_2H_2}^0 = 337 \text{ мм рт. ст. (44,9 кн/м}^2\text{)},$$

$$p_C^0 = p_{CO_2}^0 = 165 \text{ мм рт. ст. (22,0 кн/м}^2\text{)},$$

$$p_D^0 = p_{CO}^0 = 76 \text{ мм рт. ст. (10,0 кн/м}^2\text{)},$$

откуда находим (мм рт. ст.)

$$a = p_B^0 - p_A^0 = -423,$$

$$c = p_C^0 - p_A^0 = -595,$$

$$g = p_D^0 - p_A^0 = -684.$$

Измеряем по хроматограммам отношение оценок содержания примесей

$$y_1 = 2; \quad y_2 = 0,6; \quad y_3 = 1,4; \quad y_4 = 0,2; \quad y_5 = 0,8.$$

Измеряем разность давлений $\Delta p = 0,1$ мм рт. ст.

По формуле (34) вычисляем среднее содержание примеси

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{1+2+0,6+1,4+0,2+0,8}{(1-2) \cdot (-423) + (0,6-1,4) \cdot (-595) + (0,2-0,8) \cdot (-684)} \cdot \frac{0,1}{2} = \\ &= 0,00022 = 0,022\%. \end{aligned}$$

Теперь определим погрешность измерений. Поскольку $y_1 = \frac{x_{B_2}}{x_{B_1}}$, то относительная погрешность функции двух аргументов

$$\delta_{y_1} = \pm \left(\left| \frac{dx_{B_2}}{x_{B_2}} \right| + \left| \frac{dx_{B_1}}{x_{B_1}} \right| \right).$$

Относительную погрешность измерения площади пика по хроматограмме принимаем равной 2%, тогда

$$\delta_{y_1} = 0,02 + 0,02 = 0,04 = 4\%.$$

Аналогично найдем δ_{y_i} и для других значений y_i ,

$$\delta_{y_1} = \delta_{y_2} = \delta_{y_3} = \delta_{y_4} = \delta_{y_5} = 4\%.$$

Тогда,

$$dy_1 = y_1 \cdot \delta_{y_1} = 2 \cdot 0,04 = 0,08; \quad dy_2 = 0,024; \quad dy_3 = 0,056;$$

$$dy_4 = 0,008; \quad dy_5 = 0,032.$$

Значение $d \Delta p$ определяется точностью дифференциального манометра. Для мембранного дифференциально-емкостного манометра погрешность определяется в 0,0005 мм рт. ст. (0,066 н/м²).

Подставляя в формулу (37) найденные числовые значения, получаем

$$\delta_{\bar{x}} = 0,065 \approx 7\%.$$

Так как $\bar{x} = 0,00022 = 0,022\%$, а погрешность значения \bar{x} равна $d\bar{x} = 0,00022 \cdot 0,07 = 0,000015 \approx 0,002\%$, то $\bar{x} \pm d\bar{x} = 0,022 \pm 0,002\%$.

Хроматографический анализ

Описанный выше способ определения степени чистоты газа базируется на расчете количества примеси на основе известных законов.

Можно представить и другой путь аттестации чистоты газа, когда все присутствующие примеси определяют аналитически. Аналитический метод, выбранный для этой цели, должен быть высокочувствительным, иметь широкий диапазон, т. е. обнаруживать самые разнообразные примеси, давать надежные качественные и количественные определения.

Современные хроматографы обладают большими возможностями обнаружения в газе широкого спектра примесей и оснащены детекторами с высокой чувствительностью. Однако для определения степени чистоты газа по сумме примесей должно быть достоверно известно, что все возможные примеси определены с достаточной точностью.

Количественное определение малых количеств примесей в газах хроматографическим способом связано с необходимостью соблюдения ряда важных условий.

ВЫБОР АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Результаты хроматографического анализа зависят от того, насколько удачно решены две задачи: разделение газа на компоненты в хроматографической колонке и обнаружение выделенных компонентов принятой системой детектирования. Разделение само по себе ничего не даст, если существующий детектор не обнаруживает выделенных компонентов.

Универсальным, но сравнительно мало чувствительным детектором является катарометр. Детектирование основано на разнице между теплопроводностью газа-носителя и выделенных газов. Газов, имеющих высокую

теплопроводность, очень мало. К ним относится водород и гелий, поэтому в качестве газа-носителя при использовании катарометра выгодно брать именно эти газы. Лучшие катарометры при использовании в качестве газа-носителя гелия имеют чувствительность около 0,001% примеси.

Другим, широко применяемым детектором, является пламенно-ионизационный. Детектирование основано на использовании проводимости водородно-воздушного пламени, которая очень низка и сильно меняется от присутствия в пламени примесей. Детектор имеет высокую чувствительность к органическим веществам, но не чувствителен к водяным парам, азоту, кислороду и другим инертным газам. Этим детектором может быть обнаружено до 10^{-6} % углеводородных газов.

Для обнаружения малых количеств примесей применяют также аргонный детектор. Работа детектора основана на возбуждении электронной бомбардировкой атомов аргона до метастабильного состояния. Атомы аргона обычно возбуждают радиоактивным источником мощностью 10 *мюри*. Аргонный детектор имеет высокую чувствительность ко всем веществам с потенциалом ионизации меньше 11,6 *э*, но его характеристика ухудшается от присутствия в газе воздуха и паров воды. Область применения этого детектора ограничивается концентрациями меньше 10^{-2} %.

Необходимость выделения всех примесей определяет задачу разделения смеси на хроматографической колонке. Возможные примеси в газе часто определяются источником и методом получения чистого газа. Если, например, углеводородный газ был получен ректификацией продуктов крекинга нефтепродуктов, то возможными примесями могут быть все другие углеводородные газы и легкие жидкие углеводороды в виде паров, а также водород, азот, кислород, возможно, CO_2 и CO . Если чистый газ был получен методом препаративной хроматографии, то, кроме того, в нем возможно присутствие газа-носителя и всех присутствующих в газе-носителе примесей. Таким образом, набор соответствующих насадок хроматографических колонок должен быть сделан на основе предположений о том, какие именно примеси могут присутствовать в газе и какая насадка наиболее пригодна для их выделения. Для разделения углеводородных примесей можно использовать газо-жидкостные хроматографические колонки с пламенно-ионизационным детектором, а в качестве насадки колонок — твердый наполнитель, смоченный силиконовым маслом или подходящим нефтепродуктом, диэтиловым эфиром гликоля или другими абсорбентами с необходимыми свойствами. Подходящим газом-носителем является азот. Для выделения азота, кислорода, водорода и других неуглеводородных газов могут быть использованы газо-адсорбционные хроматографические колонки. Пригодным для разделения наполнителем могут служить молекулярные сита, силикагель и активированный уголь. В качестве детектора может быть использован катарометр и аргонный детектор с указанными выше ограничениями.

Возможное разнообразие газов, степень чистоты которых требуется установить, а также возможное разнообразие примесей, которые могут присутствовать в этих газах, определяют необходимость выбрать в каждом конкретном случае сорбент и методику анализа.

■ Чистота газа-носителя]

Проблема состоит в том, чтобы принятый для хроматографирования газ-носитель сам не имел примесей, которые должны быть выделены из основного газа. Наиболее просто эта задача решается при установлении в каком-либо углеводородном газе примесей других углеводородных газов. Высокая чувствительность пламенно-ионизационного детектора,

позволяющая установить содержание какого-либо компонента в количестве 0,00001%, и возможность определения практически всех углеводородных газов дает достаточно надежные аналитические результаты. Если в качестве газа-носителя использован азот, то ни сам азот, ни присутствующие в нем примеси не сказываются при анализе на определении количества примесей углеводородных газов. Для определения содержания в газе азота, кислорода, углекислоты, окиси углерода и других перманентных газов уже необходимо применять другой газ-носитель, свободный от этих примесей. Это является вторым недостатком хроматографического метода определения чистоты газа. Наиболее подходящим газом-носителем для определения с катарометром в качестве детектора перечисленных выше газов в виде примесей является гелий.

Гелий обычно сам содержит в качестве примесей азот, кислород, углекислоту, окись углерода, метан, аргон, неон, возможно также присутствие криптона и ксенона. Гелий — инертный газ и позволяет применить для очистки высокие температуры и любые активные химические реагенты. В принципе очистку можно доводить до такой степени, когда на контрольной диаграмме хроматографа не будет обнаруживаться никакое присутствие указанных выше газов. Очистку от углекислоты, окиси углерода, метана, азота, кислорода и водорода можно провести сравнительно легко описанными в литературе методами. Труднее всего очистка от других благородных газов. Здесь возможно применять адсорбцию на активированном угле при температуре жидкого азота. Хорошо очистить гелий — очень трудная задача. Опыт показывает, что длительность очистки необходимой глубины может доходить до суток. Для контроля степени чистоты гелия лучше применить разрядный аргонный детектор. Этот детектор при очистке гелия молекулярными ситами, охлажденными до температуры жидкого азота, позволяет установить предел детектирования углекислоты, метана, окиси углерода, кислорода $10^{-4}\%$, азота, водорода и аргона $10^{-4}\%$ и неона $10^{-4}\%$.

Количественные определения

Определение примесей в испытуемом газе сводится к количественному хроматографическому анализу. Как следует из изложенного, весь анализ не удастся провести на одной хроматографической колонке с одним детектором. Необходимое количество хроматографических систем (насадок хроматографических колонок и детекторов) должно быть установлено по результатам предварительного рассмотрения анализируемого газа.

Количественное определение примесей по хроматограммам связано с необходимостью предварительной градуировки хроматографа по градуировочным смесям известного состава. Необходимо, следовательно, иметь довольно большой ассортимент градуировочных смесей, специально составленных из соответствующих чистых газов. Если хорошо известна линейность шкал хроматографа и надежность значений множителей шкал, то градуировку можно производить на смесях значительно более высоких концентраций, чем определяемые анализом, что несколько облегчает проблему градуировки хроматографа. Этот прием, однако, допускают применить только детекторы, обладающие широким диапазоном линейности детектирования.

Из проведенного анализа хроматографического метода видно, что при использовании хроматографа для определения примесей в почти чистом газе необходимо соблюсти целый ряд условий и предосторожностей (выбор сорбента, детектора, очистку газа-носителя, изучение погрешностей изме-

рительной схемы прибора, линейности шкал и т. д.), без которых количественный анализ микропримесей не может быть произведен достаточно надежно.

ВЫВОДЫ

Метод определения чистоты газа по разности давления насыщенного пара отдельных порций пробы в сочетании с хроматографическим методом позволяет аттестовать чистый газ с одной, двумя и более примесями.

Исследованы случаи определения общей чистоты газа с одной, двумя и тремя загрязняющими примесями.

Выведены формулы для определения общего количества примесей и отдельных загрязняющих добавок для двух-, трех- и четырехкомпонентных смесей.

При хроматографическом анализе выбирается такой газ-носитель, присутствие которого в анализируемом газе исключено. Хроматограф должен иметь хорошую воспроизводимость и высокую чувствительность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Glasgow A. R., Kranskop N. C., Readle L., Axilrod G. D. and Rossini F. D. *Analytical Chemistry*, 1948, v. 20, p. 410.
2. Scott R. B., Meger C. H., Rand R. D., Brickwedde F. C. and Rikedoll J. *J. of Res. of the NBS*, 1948, v. 35, № 1, p. 39.
3. Waschburn E. W. *Zeitschr. für Phys. Chem.*, 1927, Bd. 130, S. 592.
4. Shepherd M. J. *J. of Res. of the NBS*, 1934, v. 12, № 2, p. 185.
5. Broncham I. R., Shepherd M. a. Schuman S. J. *J. of Res. of the NBS*, 1941, v. 26, № 6, p. 571

Статья поступила
5/IV 1965 г.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НИЗКОЧАСТОТНОГО ТИТРОВАНИЯ
ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ И ПОВЕРКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ НА МАЛЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ
СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА**

Для определения концентраций сернистого ангидрида (SO_2) менее 0,01% об. широко применяют метод фотоколориметрического анализа, основанный на появлении фиолетовой окраски при взаимодействии его с фуксиформальдегидным раствором. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию SO_2 в пробе. При концентрации более 0,01% об. можно использовать йодометрический и ацидиметрический методы.

Йодометрический метод основан на принципе окисления двуокиси серы йодом, избыток которого титруют раствором тиосульфата натрия. При ацидиметрическом методе двуокись серы окисляют 3—5%-ным раствором перекиси водорода. При этом образуется эквивалентное количество серной кислоты, которую титруют раствором щелочи.

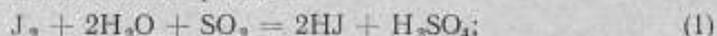
Как показали исследования, в промежутке концентраций 0,1—5% об. расхождение результатов определений этими двумя методами составляет 0,5—1%, а расхождение между результатами повторных анализов каждым методом не превышает $\pm 1\%$ отн.

При градуировке промышленных анализаторов на малые концентрации SO_2 (0—0,1; 0—0,5; 0—1%) необходимо определять концентрации его от 0,01 до 1% об.

Определяя концентрации SO_2 менее 0,1% об. титрометрическими методами, приходится пропускать через раствор большой объем газа и пользоваться 0,01 н. раствором йода, тиосульфата натрия, щелочи. Работая с ними, очень трудно визуально установить конец титрования, поэтому воспроизводимость результатов определений значительно ухудшается.

Определять указанные концентрации SO_2 можно и фотоколориметрическим методом, но его точность уменьшается, так как приходится через раствор пропускать малый объем газа (100—200 см^3).

Для определения концентраций SO_2 в промежутке 0,01—1% об. было решено опробовать метод низкочастотного титрования [1, 2], используя окислительно-восстановительные реакции



Ранее метод низкочастотного титрования для этой цели не применяли.

Сернистый ангидрид пропускают через насыщенный водный раствор йода. Образующийся при этом йодид-ион титруют раствором перманганата калия.

К двум небольшим платиновым электродам, представляющим собой проволочки с рабочей поверхностью около $0,1 \text{ см}^2$, подводят переменный синусоидальный ток 3—6 мкА постоянной амплитуды и измеряют падение напряжения на ячейке. Пока в растворе находятся одновременно йод и йодид-ион, сопротивление ячейки ничтожно. Исчезновение одного из компонентов, участвующих в этой обратимой реакции, приводит к резкому скачкообразному возрастанию сопротивления, что позволяет достаточно точно определить эквивалентную точку титрования.

Для титрования был применен прибор (рис. 1), представляющий модификацию прибора, разработанного на кафедре физической химии Уральского лесотехнического института.

Методика анализа проста. Газовую смесь пропускают через насыщенный водный раствор йода (без KI), находящийся в поглотителе типа Петри.

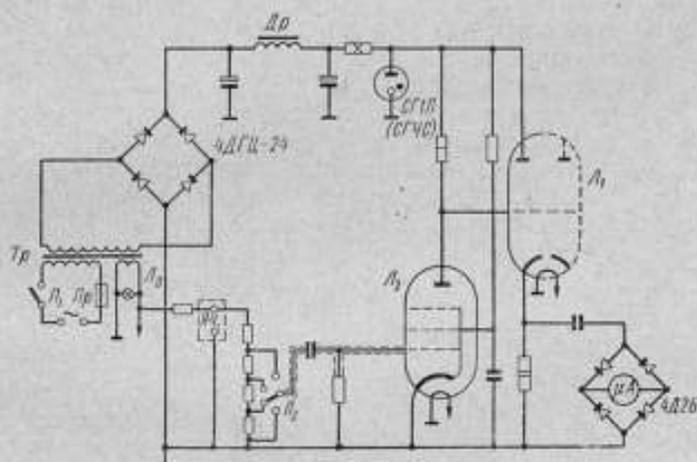


Рис. 1. Схема прибора для титрования.

Количество раствора йода, необходимого для анализа зависит от концентрации SO_2 в газовой смеси и от количества пропускаемого газа. Необходимо, чтобы всегда был небольшой избыток йода. Раствор после пропуска газа должен иметь желтую окраску.

Стеклой трубкой, предварительно продутой анализируемой газовой смесью, поглотитель присоединяют к баллону с газовой смесью и к аспиратору, заполненному водой (стеклянные трубки соединяют встык небольшими отрезками каучуковых трубок).

Проверив герметичность установки, с определенной скоростью пропускают через поглотитель газ. Затем отмечают разрежение в аспираторе по присоединенному водяному манометру, барометрическое давление, температуру и объем вытекшей воды. Объем пропущенного газа, равный объему вытекшей из аспиратора воды, приводят к объему при температуре 0°C и нормальном давлении.

Содержимое поглотителя переносят в титровальный сосуд, добавляют в раствор серную кислоту, опускают в сосуд электроды и включают мешалку. Переключателем Π_2 устанавливают нужную чувствительность прибора и начинают титрование раствором KMnO_4 . Для титрования рекомендуется использовать микробюретку. К концу титрования раствор перманганата добавляют по каплям.

Количество затраченного на титрование перманганата определяют по кривой (рис. 2). Для рассматриваемого случая перехода от обратимой системы к необратимой эквивалентная точка соответствует пересечению касательных, проведенных к восходящей и верхней пологой ветвям кривой. Высота скачка зависит от чувствительности прибора.

Зная количество пропущенного газа и объем $KMnO_4$ (в $см^3$), рассчитывают процентное содержание сернистого ангидрида в газе по формуле

$$SO_2 = \frac{NV \cdot 10,95 \cdot 100}{V_0 + V_{SO_2}} \%,$$

где N — нормальность раствора перманганата калия;
 V — объем перманганата, израсходованного на титрование ($см^3$);
 10,95 — количество SO_2 , соответствующее 1 $см^3$ 1 н. раствора перманганата;
 V_0 — объем пропущенного газа, приведенный к нормальным условиям ($см^3$);
 V_{SO_2} — объем SO_2 поглощенного в поглотителе $NV \cdot 10,95$ ($см^3$).

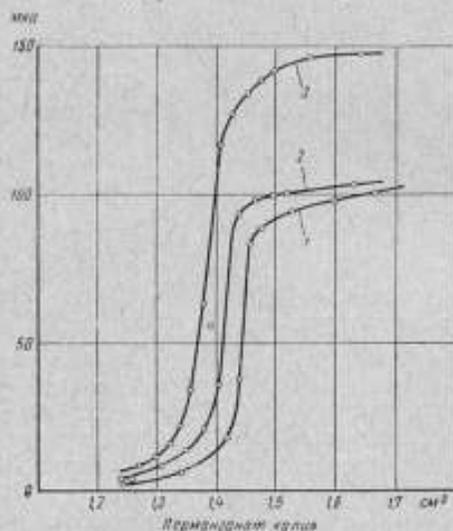


Рис. 2. График титрования.

На титрование затрачено перманганата калия:
 1 — 1,465 $см^3$; 2 — 1,430 $см^3$; 3 — 1,430 $см^3$.

разбавленными растворами, учитывая при этом, что они менее устойчивы.

Взаимодействие между HJ и $KMnO_4$ в соответствии с реакцией (2) идет в кислой среде. Экспериментально установлено, что плотность раствора может меняться в широких пределах (0,5—2 н. серной кислоты). Обычно для опыта брали 25 $см^3$ насыщенного раствора йода, ополаскивали поглотитель 10 $см^3$ дистиллированной воды и добавляли 10 $см^3$ серной кислоты (1 : 4).

На основании ряда опытов установлено, что метод низкочастотного титрования можно использовать для определения от 0,01 до 1% SO_2 , т. е. практически его можно применять для проверки и градуировки всех выпускаемых в настоящее время газоанализаторов на малые concentra-

Для титрования целесообразно использовать 0,01 н. раствор $KMnO_4$. Его готовят, разбавляя 0,1 н. раствор, нормальность которого устанавливают по оксалату натрия.

Необходимо отметить, что 0,1 н. раствор $KMnO_4$ устойчив. Его нормальность следует проверять не чаще одного раза в неделю и хранить в темном помещении.

Раствор 0,01 н. менее устойчив. Готовить его следует непосредственно перед измерением и держать в темноте. В бюретке через 4—5 ч нормальность раствора уменьшается, что может внести дополнительную погрешность в результаты анализа.

При необходимости определять концентрации менее 0,01% следует пропускать через раствор 4—5 л газа и пользоваться более

ции SO_2 . Данные пяти серий измерений показали, что воспроизводимость результатов в указанном промежутке концентраций составляет 0,5—1%.

Для оценки достоверности и правильности результатов определений, полученных описанным методом, параллельно было проведено ацидиметрическое титрование (в таблице приведены средние арифметические из 8—12 измерений).

Результаты титрования методом		Расхождение результатов	
низкочастотным	ацидиметрическим	% SO_2	% отн.
0,497	0,502	0,005	1,0
371	370	001	0,3
203	204	001	0,5
110	109	001	1,0
833	833	0	0

Как следует из таблицы, расхождение между результатами определений обоими методами не превышает $\pm 1\%$ отн.

ВЫВОДЫ

Для градуировки и поверки промышленных анализаторов на малые концентрации сернистого ангидрида при электромеханическом низкочастотном определении эквивалентной точки может быть использован йодометрический способ.

Количество перманганата, затраченного на титрование, определяют графически по кривой титрования. Воспроизводимость результатов определений, полученных описанным методом, составляет 0,5—1% отн. Расхождение с данными ацидиметрического титрования не превышает $\pm 1\%$ отн.

В экспериментальной части работы принимали участие научные сотрудники Л. С. Терешина и Л. И. Смольянинова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frank U. F., Z. Electrochem., 1954, v. 58, № 5, p. 348.
2. Nagayama K. F. a. Gaur H. C. J. Electroanalyt. Chem., 1961, v. 2, № 2, p. 161.

Статья поступила
5/V 1965 г.

**ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХЛОРА**

Малые концентрации хлора часто рекомендуют определять нефелометрическим методом, основанным на взаимодействии хлор-иона с азотнокислым серебром [1—5]. Применяют также колориметрические методы, основанные на способности хлора взаимодействовать с некоторыми органическими веществами, образуя окрашенные соединения. Большинство этих методов разработано на базе методов, используемых для определения остаточного хлора в питьевых и сточных водах.

Ряд авторов [6, 7] для быстрого определения хлора в воздухе рекомендуют линейно-колориметрические методы. Исследуемый воздух пропускают через индикаторную трубку с силикагелем, обработанным растворами флуоресцина и бромистого калия. Содержание хлора определяют по длине окрашенного столбика. Для качественного определения хлора используют бумагу, пропитанную растворами флуоресцина и бромистого калия, *o*-толидина или бензидина [2, 6, 7].

Наиболее широко распространен колориметрический *o*-толидиновый метод определения остаточного хлора в воде [5, 8—13]. Этот метод в 1926 г. [14] впервые был применен для определения хлора в воздухе. При взаимодействии хлора с *o*-толидином в кислой среде ($\text{pH} = 0,8-3$) образуется соединение ярко-желтого цвета. Окраску полученных растворов визуально сравнивают на искусственной шкале с окраской растворов бихромата калия и сернистой меди в определенных соотношениях. Д. Ф. Болыц и У. Дж. Холланд [5] описали *o*-толидиновый метод определения хлора в воде с применением электрофотоколориметра. Стандартные растворы в этом случае готовят на основе «хлорной» воды. Недостатком этого метода все авторы считают его неспецифичность и неустойчивость окраски во времени.

В статье Н. Г. Полежаева [15] описан следующий метод определения хлора: хлор взаимодействует с йодистым калием, выделившийся йод в присутствии ацетата натрия образует с диметил-*n*-фенилендиамином окрашенное соединение. Стандартную шкалу готовят на основе титрованного раствора йода в колориметрических пробирках. Определяют хлор визуально.

Использование разработанной Альпаном [16] реакции между диметил-*n*-фенилендиамином и хлором для определения хлора в воздухе предложено рядом авторов [1, 8—10, 13]. Так как окраска полученных растворов изменяется с течением времени, стандартную шкалу для визуального определения готовят из растворов метилового красного различной концентрации.

Для определения хлора в питьевых и сточных водах рекомендовано еще несколько колориметрических методов [17—20], не нашедших, однако, широкого применения.

В последнее время большое внимание уделяют колориметрическим методам определения хлора в воде, основанным на обесцвечивании индикаторов: метилоранжа [5, 18, 21, 22] и фуксина [23]. Эти методы также либо визуальные, либо инструментальные. Последние применяют лишь для определения хлора в воде.

Можно упомянуть об амперометрическом определении хлора, изложенном в статье С. П. Макарьевой и сотрудников [24], и о методике полярографического определения, описанной Н. Б. Коганом [25]. М. П. Беркович и Г. С. Лузина [26] предлагают для определения хлора в присутствии сернистого ангидрида потенциометрическое титрование.

В настоящее время для определения хлора в воздухе промышленных предприятий применяют визуальные колориметрические методы. Погрешность определений при этих методах составляет 5—10% отн.

Целью настоящего исследования является разработка метода определения малого содержания хлора в поверочных газовых смесях с погрешностью 2—3% отн.

Экспериментальная часть

В Свердловском филиале ВНИИМ разработан фотоколориметрический метод определения малых концентраций хлора с диметил-*n*-фенилендиаминном на основе визуальной методики Н. Г. Полежаева [15].

Основное и самое главное преимущество этого метода заключается в том, что для приготовления стандартных растворов можно использовать титрованный раствор йода. Этот раствор значительно более устойчив, чем «хлорная» вода, которую используют в качестве стандартного раствора во всех других колориметрических методах, в том числе и в *o*-толидиновом.

Инструментальные измерения были проведены на регистрирующем спектрофотометре СФ-10, электрофотоколориметре-нефелометре ФЭК-Н-57 и электрофотоколориметре ФЭК-56. Предварительные исследования (рис. 1 и табл. 1) показали, что фотометрирование окрашенных растворов целесообразно проводить со светофильтром № 5 для ФЭК-Н-57 (λ_{max} пропускания = 536 нм) и № 6 для ФЭК-56 (λ_{max} пропускания = 540 нм).

Электронный спектр поглощения комплексного соединения йода с диметил-*n*-фенилендиаминном в присутствии ацетата натрия, полученный на спектрометре СФ-10 (рис. 1, кривые 1—4) имеет два резко выраженных максимума, соответствующих длинам волн 514 и 552 нм. Подобный характер спектра наблюдается при взаимодействии хлора с органическим реактивом: кривая 5 (рис. 1) получена для водопроводной воды, содержащей хлор. Реакция идет в отсутствие ацетата натрия.

Как видно из рис. 1, при разных концентрациях йода в растворе сдвига экстремальных точек спектра поглощения не наблюдается, что должно свидетельствовать о подчинении растворов закону Ламберта—Бугера—Бера.

Раствор диметил-*n*-фенилендиамина в разбавленной соляной кислоте слегка окрашен, поэтому всегда необходимо брать строго определенное количество реактива. Полнота реакции между йодом и диметил-*n*-фенилендиаминном зависит от количества ацетата натрия в растворе (табл. 2). При отсутствии ацетата натрия диметил-*n*-фенилендиамин с йодом вообще не дает окрашенного соединения. Максимальная оптическая плотность наблюдается при содержании 0,3—0,4 г ацетата натрия на 100 см³ раствора. Ацетат натрия принимает участие в реакции между йодом и диметил-*n*-фенилендиаминном.

Таблица 1

Номер светофильтра (для ФЭК-11-57)	1	2	3	4	5	6	7
λ_{max} пропускания светофильтра, нм	360	413	453	508	536	584	610
Оптическая плотность раствора	0,103	0,040	0,108	0,245	0,242	0,347	0,010

Таблица 2

Концентрация азота натрия, %	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Оптическая плотность растворов, содержащих йод в концентрации:					
1. 10^{-5} м	0,013	0,015	0,092	0,092	0,090
5. 10^{-5} м	0,030	0,400	0,451	0,450	0,448

«Холодная» проба, т. е. раствор, содержащий все реактивы, кроме йода, также слегка окрашена. Оптическая плотность ее в зависимости от разных условий может быть различной. Спектр поглощения «холодной» пробы, к которой добавлен более концентрированный (4%-ный) раствор диметил-*n*-

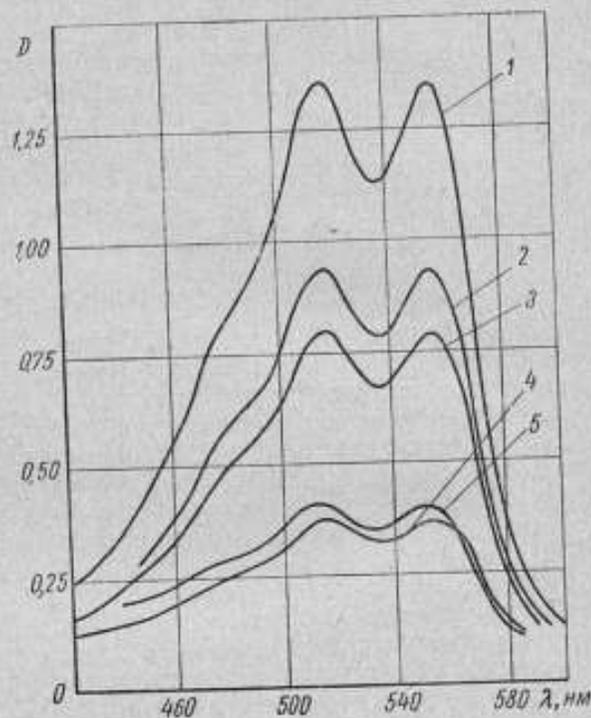


Рис. 1. Электронные спектры поглощения водных галонидных комплексов диметил-*n*-фенилэтилендиамина.

В $4 \cdot 10^{-4}$ м раствор азотата натрия с одной и той же концентрацией диметил-*n*-фенилэтилендиамина добавлено йода: 1 — $4 \cdot 10^{-5}$ м; 2 — $2,8 \cdot 10^{-5}$ м; 3 — $2,4 \cdot 10^{-5}$ м; 4 — $1,2 \cdot 10^{-5}$ м; 5 — водопроводная вода, содержащая хлор (концентрация неизвестна).

фенилэтилендиамина, подобен спектру поглощения йодного раствора реактива.

Так как оптическая плотность окрашенных растворов изменяется во времени, выдержка пробы при снятии градуировочной кривой и проведении анализов должна быть постоянной. Оптимальное время выдержки составляет 10 мин.

Для определения концентраций хлора необходимы следующие реактивы:

0,4%-ный раствор диметил-*n*-фенилэтилендиамина;

поглотительный раствор, содержащий в 1 дм³ 3,5 г ацетата натрия и 10 г йодистого калия;

0,1 н. растворы йода и тиосульфата натрия; раствор крахмала.

Для приготовления раствора органического реактива используют диметил-*n*-фенилендиамин солянокислый C₈H₁₂N₂·2HCl, белый или сероватый кристаллический порошок. 0,4 г реактива растворяют в 8 см³ концентрированной соляной кислоты. Доводят объем до 100 см³ свежепрокипяченной охлажденной дистиллированной водой. Хранить раствор следует в темной плотно закрытой склянке.

Нормальность раствора тиосульфата натрия устанавливают по бихромату калия, а раствора йода — по тиосульфату натрия.

Для построения градуировочного графика в качестве стандартного используют 0,0001 н. раствор йода. Для этого набирают пипеткой 5 см³ 0,01 н. раствора йода (оттитрованного в тот же день) в мерную колбу на 500 см³ и поглотительным раствором доводят объем пробы до метки. В мерные колбы на 50 см³ вносят по 5, 10, 15, 20, 25 или 30 см³ стандартного раствора, затем добавляют по 1 см³ раствора диметил-*n*-фенилендиамина и поглотительным раствором доводят объем пробы до метки. Одновременно готовят «холостую» пробу, не содержащую йода.

Оптическую плотность растворов измеряют в кювете 1 см на ФЭК-Н-57 со светофильтром № 5 через 9—10 мин после добавления реактива и определяют по отношению ее к «холостой пробе».

Для каждой точки графика брали среднее из трех определений. Количество хлора a (см³), эквивалентное взятому объему стандартного раствора йода, рассчитывали по формуле

$$a = Nv \cdot 11,02,$$

где N — нормальность стандартного раствора йода;

v — объем его, см³;

11,02 — объем хлора, эквивалентный 1 см³ 1 н. раствора йода, см³.

Градуировочный график, построенный в координатах оптическая плотность (ось ординат) — объем хлора (ось абсцисс) представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Ее уравнение для удобства пользования можно записать в форме

$$V = bD,$$

где V — объем поглощенного хлора, см³;

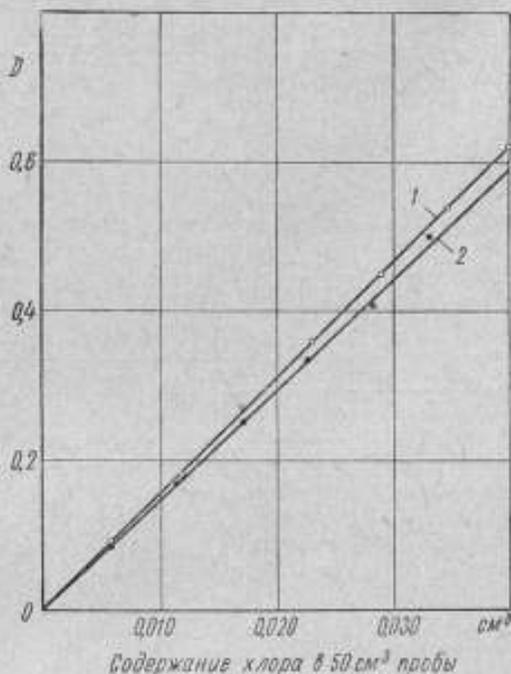


Рис. 2. Градуировочные графики, полученные: 1 — в апреле, 2 — в сентябре.

b — числовой коэффициент — величина, обратная тангенсу угла наклона прямой;

D — оптическая плотность раствора.

Следует заметить, что градуировочную кривую необходимо периодически (~4 раза в год) проверять. На рис. 2 приведены две кривые: 1 — построенная в апреле, 2 — в сентябре.

Методика определения содержания хлора состоит в следующем: в поглотитель Петри наливают примерно 20 см³ поглотительного раствора и пропускают через него газовую смесь. Отобрав пробу газа, выливают испытуемый раствор в мерную колбу на 50 см³ и тщательно промывают сосуд поглотительным раствором. Затем в колбу приливают 1 см³ раствора диметил-*n*-фенилдиамин и поглотительным раствором доводят объем пробы до метки. Одновременно готовят «холостую» пробу.

Если оптическая плотность слишком высокая, можно увеличить количество поглотительного раствора, уменьшить объем пропущенного газа или взять аликвотную часть неокрашенного раствора. По градуировочному графику или по уравнению прямой находят объем хлора (в см³), соответствующий измеренной оптической плотности.

Воспроизводимость метода определяли на газовых смесях хлора с азотом, приготовленных в стальных баллонах (табл. 3).

Таблица 3

1-й баллон		2-й баллон		3-й баллон	
Содержание хлора, % об.	Отклонения от среднего, v_i	Содержание хлора, % об.	Отклонения от среднего, v_i	Содержание хлора, % об.	Отклонения от среднего, v_i
0,0530	+0,0002	0,0141	-0,0001	0,00456	-0,00003
0530	+0,0002	0140	-0,0002	0477	+0,00018
0529	+0,0001	0143	+0,0001	0454	-0,00005
0522	-0,0006	0141	-0,0001	0458	-0,00001
0,531	-0,0003	0143	+0,0001	0460	+0,00001
0522	-0,0006	0141	-0,0001	0462	+0,00003
0524	-0,0004	0143	+0,0001	0451	-0,00008
0532	+0,0004	0142	0	0452	-0,00007
0529	+0,0001	0143	+0,0001	0440	-0,00019
0527	-0,0001	0141	-0,0001	0456	-0,00003
		0143	+0,0001	0456	-0,00003
		0141	-0,0001	0472	+0,00013
		0142	0	0466	+0,00007
		0143	+0,0001	0459	0
		0144	+0,0001	0470	+0,00011
		0144	+0,0002		
Среднее	$\sum v_i =$	Среднее	$\sum v_i =$	Среднее	$\sum v_i =$
0,0528%	= -0,0030	0,0142%	= -0,0018	0,00459%	= -0,00102
$\sigma = \frac{0,0030}{\sqrt{10 \cdot 9}} = 0,0003\% \text{ Cl}_2$		$\sigma = \frac{0,0018}{\sqrt{16 \cdot 15}} = 0,0001\% \text{ Cl}_2$		$\sigma = \frac{0,00102}{\sqrt{15 \cdot 14}} = 0,00007\% \text{ Cl}_2$	
$\phi = \frac{0,0003 \cdot 100}{0,0528} = 0,6\% \text{ отн.}$		$\phi = \frac{0,0001 \cdot 100}{0,0142} = 0,7\%$		$\phi = \frac{0,00007 \cdot 100}{0,00459} = 1,5\% \text{ отн.}$	

Здесь v_i — отклонение единичного результата от среднего;

σ — средняя арифметическая погрешность измерения;

ϕ — относительная погрешность (воспроизводимость) определения, % отн.

Для оценки достоверности результатов одна и та же газовая смесь, содержащая ~0,06% хлора, была проанализирована йодометрическим и фотоколориметрическим методами (табл. 4). Как видно из табл. 4, расхождения между результатами определений не превышают $\pm 2,1\%$ отн.

Таблица 4

Номер анализа	Содержание хлора (% об.) определенное методом		Расхождение результатов	
	волюметрическим	фотоколориметрическим	% хлора	% отн.
1	0,0569	0,0580	+0,0011	1,9
2	0,0559	0,0561	+0,0002	0,4
3	0,0554	0,0553	-0,0001	0,2
4	0,0539	0,0528	-0,0011	2,1
5	0,0541	0,0536	-0,0005	0,9
6	0,0543	0,0540	-0,0003	0,6
7	0,0540	0,0546	+0,0006	1,1
8	0,0541	0,0546	+0,0005	0,9
9	0,0542	0,0540	-0,0002	0,4

Примечание. Каждый результат анализом 1—4 является средним из 6—10 измерений.

Описанный метод определения хлора имеет ряд преимуществ по сравнению с другими колориметрическими методами:

1. Поглощение хлора йодистым калием происходит полностью и не зависит как от скорости пропускания газа, так и от температуры и других факторов.

2. Благодаря тому, что процессы поглощения хлора и окрашивания пробы диметил-*п*-фенилендиамином разделены, пределы концентраций, определяемых этим методом, могут быть значительно расширены. Из поглотительного раствора после пропускания газовой смеси можно взять любую аликвотную часть и окрасить ее диметил-*п*-фенилендиамином. Установлено, что пробы после пропускания через них анализируемого газа не изменяются в течение длительного времени.

3. Реакция между йодом и диметил-*п*-фенилендиамином может происходить всегда в одних и тех же условиях. Фиксировать время развития окраски удобно, так как в него не входит период прохождения газовой смеси через поглотительный раствор.

4. Построение градуировочной кривой облегчается тем, что в качестве стандартного используется сравнительно устойчивый раствор йода, а не «хлорная» вода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Промышленно-санитарная химия. Под редакцией А. В. Панфилова. М.—Л., Соцгиз, 1931.
2. Коренман И. М. Анализ воздуха промышленных предприятий. М.—Л., Госхимиздат, 1949.
3. Колычев В. Н. К методике определения хлора в воздухе. «Гигиена, безопасность и патология труда», 1930, № 10, стр. 35.
4. Полежаев Н. Г., Гирина В. В., Лактионов-Т. Е. Микрометоды определения вредных веществ в атмосферном воздухе. «Гигиена и санитария», 1951, № 8, стр. 15.
5. Болыц Д. Ф., Холланд У. Дж. Колориметрические (фотоколориметрические) методы определения неметаллов. М., ИЛ, 1963.
6. Еремича Б. Г. Газовый анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1956.
7. Перегуд Е. А., Быховская М. С. и Гернет Е. В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. Госхимиздат, М.—Л., 1962.
8. Гродзовский М. К. Анализ воздуха промышленных предприятий, 1931.
9. Прейс Е. М. К методике определения хлора в воздухе фабрично-заводских предприятий. «Гигиена, безопасность и патология труда», 1929, № 4, стр. 50.

10. Колычева В. Н. и Тейс Р. В. Методика определения хлора в воздухе. «Гигиена, безопасность и патология труда», 1930, № 4, стр. 50.
11. Георгиевский А. П. О технике приготовления *o*-толидинового раствора для определения остаточного хлора в воде. «Гигиена и санитария», 1938, № 3, стр. 48.
12. Ellms A. *Hauser Ind. Eng. Chem.*, 1913, № 5, p. 915.
13. Демьяшвили О. Е., Быховская М. С., Баулина А. М. Метод быстрого определения хлора в воздухе. «Гигиена и санитария», 1941, № 7—8, стр. 50.
14. Rogier. *Ind. Chem.*, 1926, № 7, p. 730.
15. Полежаев Н. Г. К методике определения активного хлора в воздухе. «Гигиена и санитария», 1955, № 11, стр. 46.
16. Alptan Knutti. *Chem. Zentralblatt*, 1928, № 10.
17. Milton. *Nature*, 1949, v. 164, p. 448.
18. Nusbaum I., Skureko P. *Analyt. Chem.*, 1951, № 12, p. 1881.
19. Кульберг Л. М. и Борзова Л. Д. Новый метод специфического определения хлора. «Журнал аналитической химии», 1956, № 4, стр. 470.
20. Belcher R., Nuffen A. *Analyst*, 1954, № 4, p. 772.
21. Taras M. *Analyt. Chem.*, 1947, № 5, p. 342.
22. Athavale, Krishnan C., Subraman A. *Analyst*, 1962, № 1038, p. 707.
23. Литвинова Н. С. и Хлопин Н. Я. Экспресс-определение активного хлора в присутствии хлористого водорода в воздухе промышленных предприятий. «Гигиена и санитария», 1953, № 4, стр. 45.
24. Махарьева С. П., Беззубик З. Г., Проскурнин М. А. Амперометрическое титрование хлора. «Заводская лаборатория», 1947, № 11, стр. 1347.
25. Коган Н. Б. Полярграфическое определение на твердых электродах озона и хлора в воздухе промышленных предприятий. «Журнал аналитической химии», 1958, № 2, стр. 225.
26. Беркович М. П. и Лузина Г. С. Потенциометрическое определение хлора в присутствии сернистого газа. «Заводская лаборатория», 1949, № 5, стр. 534.

Статья поступила
5/IV 1965 г.

О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОБ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Эмиссионный спектральный анализ принадлежит к числу экспрессных, чувствительных и надежных методов исследования самых различных веществ и материалов.

Этот метод основан на исследовании спектра, излучаемого атомами высокотемпературной плазмы, образовавшейся при испарении анализируемого вещества в угольной дуге или другом источнике света.

Спектральный анализ получил широкое распространение почти во всех областях народного хозяйства. Он отличается высокой чувствительностью ($10^{-2} - 10^{-9}$), большой экономичностью, быстротой, возможностью как одновременного определения большого числа элементов из одной пробы так и использования малых навесок (1-30 мг), дает возможность получать спектрограмму, объективно фиксирующую присутствие и количественное содержание элементов, и т. д.

Высокий уровень требований, предъявляемых к точности определения состава веществ, поставил новые задачи и перед спектральным анализом. Следует отметить, однако, что этому вопросу не всегда уделяется достаточно внимания и данные о точности результатов анализа зачастую подменяются данными о его воспроизводимости.

Основным затруднением при решении задачи повышения точности и чувствительности при спектральном анализе является тот факт, что зависимость интенсивности спектральных линий элемента от его содержания в пробе, используемая при количественных спектральных анализах, носит сложный характер и определяется рядом процессов, протекающих в источнике спектра. Таким образом, дальнейшее повышение точности и чувствительности спектрального анализа во многом будет зависеть от возможности воздействия на эти процессы и управления ими.

Основным фактором, влияющим на интенсивность спектральных линий, при всех прочих равных условиях, является химический состав проб. Различные приемы и способы, предложенные для устранения этого фактора и базирующиеся на подборе той или иной основы для стандарта или тех или иных условий испарения проб, не решают полностью поставленную задачу и применяются только лишь в частных случаях.

Влиянием химического состава проб на интенсивность спектральных линий элемента объясняется и то обстоятельство, что стандартизация методов спектрального количественного анализа, в особенности в области веществ переменного состава, каковыми являются руды и минералы, представляет значительные трудности.

Поэтому основная задача метрологических работ в области спектрального анализа должна состоять в исследовании влияния на интенсивность спектральных линий определяемых элементов химического состава проб и эталонов, используемых для построения градуировочных кривых, а также в изучении процессов возбуждения в источнике света.

В настоящей работе исследовано влияние различных типов химических соединений на интенсивность спектральных линий сурьмы, олова, висмута, молибдена и вольфрама.

Методика работы и аппаратура

Спектрограммы при исследовании снимали на спектрографе ИСП-28 с трехлизовым освещением. Источником возбуждения служила дуга постоянного тока в 10 а. При этой силе тока воспроизводимость плотностей почернений линий для всех исследуемых элементов была наилучшей.

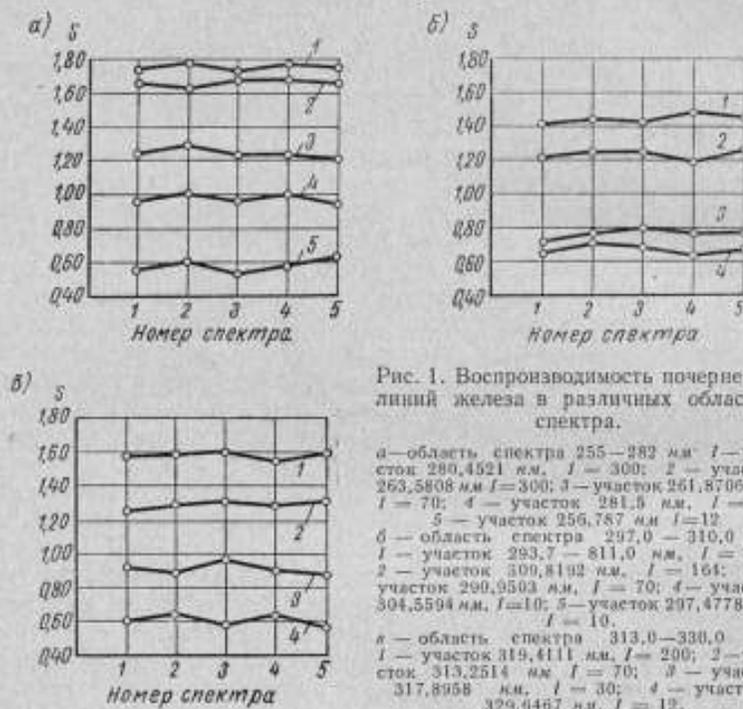


Рис. 1. Воспроизводимость почернения линий железа в различных областях спектра.

а — область спектра 255—282 нм: 1 — участок 280,4521 нм, $I = 300$; 2 — участок 263,5808 нм, $I = 300$; 3 — участок 261,8706 нм, $I = 70$; 4 — участок 281,5 нм, $I = 40$; 5 — участок 256,787 нм, $I = 12$.
 б — область спектра 297,0—310,0 нм: 1 — участок 293,7—811,0 нм, $I = 300$; 2 — участок 309,8192 нм, $I = 164$; 3 — участок 290,9503 нм, $I = 70$; 4 — участок 304,5594 нм, $I = 10$; 5 — участок 297,4778 нм, $I = 10$.
 в — область спектра 313,0—330,0 нм: 1 — участок 319,4111 нм, $I = 290$; 2 — участок 313,2514 нм, $I = 70$; 3 — участок 317,8958 нм, $I = 30$; 4 — участок 329,4467 нм, $I = 12$.

Пробы в виде тонкого истертого порошка помещали в каналы нижних положительных угольных электродов. Верхние электроды затачивали на конус. Расстояние между электродами 4 мм.

Спектры фотографировали на фотопластинках «Спектральные, тип 1», чувствительностью 1,2 единицы по стандарту. Для проявления фотопластинок применяли смесь: 50 см³ раствора «А» + 5 см³ раствора «В» + 50 см³ воды + 10 см³ бромистого калия.

Состав раствора «А»: 7,5 г гидрохинона, 1,5 г метола, 75,0 г сульфита, 750,0 см³ воды; раствора «В»: 100 г K₂CO₃ в 1000 см³ воды. Плотность почернений линий измеряли на микрофотометре МФ-2.

Так как степень почернений линий в значительной мере зависит от режима проявления и качества фотопластинок, то предварительно была исследована воспроизводимость почернений разной интенсивности линий спектра железа на ряде пластинок одного и того же типа и чувствительности. Использовали прямолинейные участки характеристической кривой фотопластинок.

Результаты исследований, приведенные на рис. 1, показали, что при средних интенсивностях I спектральных линий воспроизводимость плот-

ностей почернений S на разных пластинках одного и того же типа и чувствительности вполне удовлетворительная. Воспроизводимость измерений колеблется в пределах 0,03—0,04 единицы почернений.

При малых и больших интенсивностях спектральных линий отклонения несколько больше (порядка 0,05—0,06 единицы), но и такие отклонения можно усреднять, не внося больших погрешностей в результаты наблюдений.

Полученные результаты указали на возможность сравнения средних значений плотностей почернения на разных пластинках, но с условием сохранения полной идентичности всего процесса фотографирования спектрограмм (режим горения дуги, условия полного испарения проб) и проявления фотопластинок (время проявления, состав и температура проявителя и срок его хранения).

Смеси исследуемых соединений составляли на основе кварца с глинистым сланцем в различных комбинациях, предварительно проверенных на отсутствие примесей. Чтобы получить однородный по всему объему состав, смеси растирали 1—1,5 ч с этиловым спиртом в агатовой ступке. О результатах измерений судили по средним данным трех-пяти фотографирований спектра.

Чтобы результаты исследования влияния различных типов соединений элементов на почернение линий сурьмы, олова, висмута, молибдена и вольфрама можно было сравнить, предварительно определяли максимальную концентрацию каждого из влияющих соединений, выше которой абсолютное почернение линий указанных элементов не изменялось.

В смесь основы с одним из соединений, влияние которого исследовали, вносили сурьму, висмут, олово и молибден в виде сульфидов этих элементов и вольфрам — в виде вольфрамата железа. Концентрация этих элементов во всех сериях образцов была одинакова. Влияющие соединения вносили в пробы последовательно, начиная с 5 до 30%, с интервалом в 2,5—5%. Изготовлено было таким образом около 300 образцов.

Все исследуемые соединения предварительно проверяли на чистоту спектральным анализом. Максимальной влияющей концентрацией, или порогом влияния, считали концентрацию оказывающих влияние соединений, при увеличении которой почернение линий исследуемых элементов оставалось постоянным.

Результаты фотометрирования линий сурьмы, висмута, олова, молибдена и вольфрама, при различном содержании окислов, карбонатов, сульфатов и сульфидов влияющих элементов даны на рис. 2.

В табл. 1 приведены максимальные концентрации (пороги влияния) соединений, влияющих на интенсивность линий определяемых элементов.

Как следует из рис. 2, влияние на каждый из исследуемых элементов различных соединений зависит от их концентрации и в известных пределах растет с ее увеличением. В большинстве случаев максимальная концентрация равна 25%.

Из табл. 1 видно, что наблюдается зависимость изменения плотности почернений линий исследуемых элементов от потенциалов ионизации влияющих элементов: она меньше, если потенциалы сходны (железо и сурьма, медь и олово и т. д.), и больше, если потенциалы отличаются (свинец и сурьма, цинк и молибден и т. д.). Эта зависимость сохраняется внутри каждой группы соединений.

Интересно также, что плотность почернений линий сурьмы, висмута, олова, молибдена и вольфрама значительно увеличивается, когда эти элементы находятся в смеси с сульфатами и особенно с сульфидами. В присутствии же окислов и карбонатов плотность остается практически

постоянной или изменяется крайне незначительно. Особенно большое влияние на плотность почернений линий сурьмы, висмута, олова, молибдена и вольфрама оказывает сера.

Если предположить, что сера благодаря своему высокому потенциалу ионизации, в значительной мере отличающемуся от его значений опре-

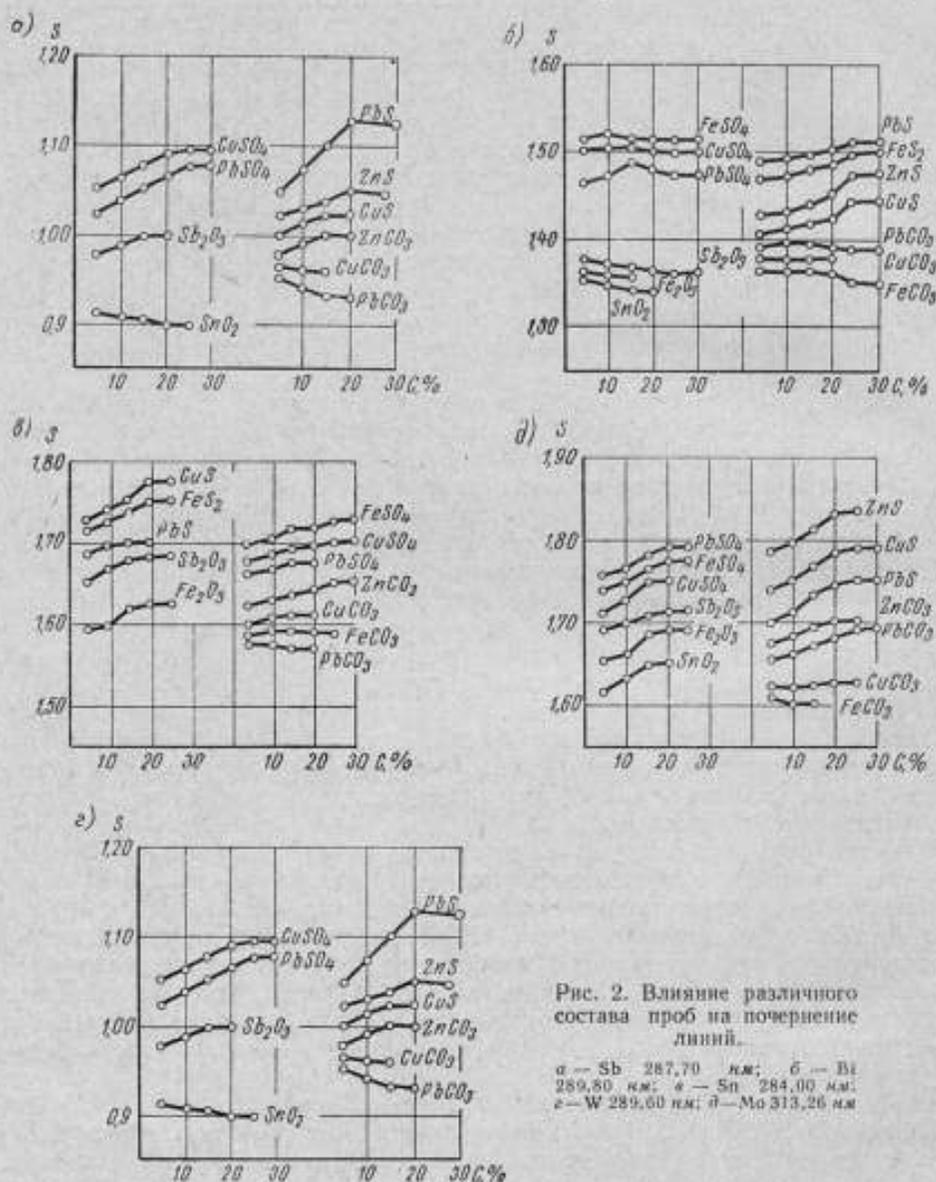


Рис. 2. Влияние различного состава проб на почернение линий.

а — Sb 287,70 нм; б — Bi 289,80 нм; в — Sn 284,00 нм; г — W 289,60 нм; д — Mo 313,26 нм

деляемых элементов, меняет условия возбуждения спектра, что и отражается на интенсивности линий последних, то возникает вопрос, почему даже ее малое по отношению к другим элементам количество все же влияет на плотность почернения линий исследуемых элементов?

По-видимому, более важным фактором в этом случае являются физико-химические процессы, протекающие как в жидкой, так и в газовой фазе.

Таблица 1

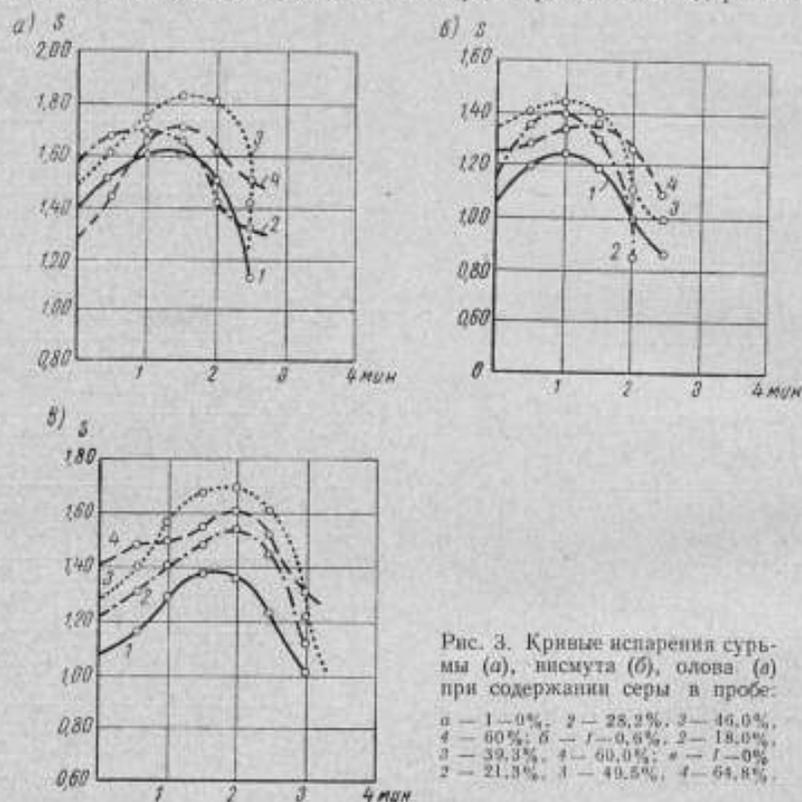
Элемент	Концентрация эле- мента, %	Максимальная концентрация окислов (по весу), %											
		Сульфаты			Сульфиды			Карбонаты			Оксиды		
		PbSO ₄	CuSO ₄	PbSO ₄	FeS ₂	CuS	PbS	ZnS	FeCO ₃	CuCO ₃	PbCO ₃	Fe ₂ O ₃	SnO ₂
Сурьма	0.717	25	25	20	20	20	20	15	15	20	15	20	—
Висмут	0.864	25	25	25	25	25	25	25	15	25	10	15	20
Олово	0.787	25	25	15	25	20	10	20	15	15	20	20	20
Молибден	0.399	20	15	20	—	25	25	15	20	25	20	15	20
Вольфрам	0.638	—	25	25	—	15	20	—	10	15	—	20	15

Таблица 2

Группа химических элементов	Химические соединения элементов	Kcal/g	V _{max} , мин	V _{min} , мин	Элементы														
					Сурьма			Висмут			Олово			Молибден			Вольфрам		
					S	ΔS	ΔV ₁	S	ΔS	ΔV ₁	S	ΔS	ΔV ₁	S	ΔS	ΔV ₁	S	ΔS	ΔV ₁
Оксиды	Fe ₂ O ₃	198,0	7,8	7,8	1,66	0,05	0,7	1,33	0,06	0,6	1,62	0,03	0,5	1,69	0,09	0,6	—	0,4	
	SnO ₂	138,0	7,3	7,3	1,63	0,07	1,2	1,35	0,04	0,1	—	—	—	1,65	0,05	0,1	—	0,4	
	Sb ₂ O ₃	166,6	8,5	8,5	—	—	—	1,32	0,07	1,3	1,68	0,09	1,2	1,71	0,11	1,3	—	—	
Карбонаты	FeCO ₃	172,0	7,8	7,8	1,66	0,04	0,7	1,35	0,04	0,6	1,57	0,02	0,5	1,62	0,02	0,5	—	0,4	
	CuCO ₃	—	—	—	1,75	0,05	0,8	1,37	0,02	0,5	1,61	0,02	0,4	1,62	0,02	0,5	—	0,4	
	PbCO ₃	168,0	7,4	7,4	1,77	0,07	1,1	1,40	0,01	0,2	1,59	0	0,1	1,60	0	0,2	—	0,4	
Сульфаты	ZnCO ₃	193,0	9,4	9,4	1,75	0,06	0,9	1,46	0,07	1,2	1,65	0,04	2,1	1,71	0,11	2,2	—	1,3	
	FeSO ₄	221,0	7,8	7,8	1,84	0,14	0,7	1,50	0,11	0,6	1,72	0,13	0,5	1,78	0,18	0,6	—	—	
	CuSO ₄	184,0	7,7	7,7	1,85	0,15	0,8	1,50	0,11	0,5	1,70	0,11	0,4	1,77	0,17	0,5	—	—	
Сульфиды	PbSO ₄	218,0	7,4	7,4	1,79	0,09	1,1	1,48	0,09	0,2	1,68	0,09	0,1	1,75	0,15	0,2	—	1,7	
	CuS	11,6	7,7	7,7	1,88	0,18	0,8	1,50	0,11	0,5	1,68	0,09	0,4	1,78	0,18	0,5	—	—	
	PbS	22,3	7,4	7,4	1,90	0,20	1,1	1,48	0,09	0,2	1,67	0,08	0,1	1,75	0,15	0,2	—	—	
—	ZnS	41,0	9,4	9,4	1,86	0,16	0,9	1,54	0,15	1,2	1,77	0,18	2,1	1,83	0,23	2,2	—	—	
	FeS ₂	18,5	7,8	7,8	1,88	0,18	0,7	1,50	0,11	0,6	1,70	0,11	0,5	—	—	—	—	—	

Заслуживают внимания как тот факт, что разность теплот образований вводимых и исследуемых соединений для сульфидов на порядок меньше, чем для окислов, карбонатов или сульфатов, так и эффект влияния серы в зависимости от ее содержания в пробе.

Из табл. 2, где элементы имеют характеристики, приведенные в табл. 3, видно, что в смесях с сульфидами, в которых процентное содержание серы



больше, чем в смесях с сульфатами, плотность почернения линий сурьмы, висмута, олова, молибдена и вольфрама увеличивается.

Для более убедительного ответа на этот вопрос дополнительно были составлены смеси с известными содержаниями серы в пробе. Исследуемые

Таблица 3

Характеристика	Сурьма (антимонит Sb_2S_3)	Висмут (висмутит Bi_2S_3)	Олово (станнин SnS_2)	Молибден (молибденит MoS_2)
Потенциал ионизации V_i , эВ	8,5	7,2	7,3	7,2
Длина волны фотометрируемой линии $\lambda \cdot 10^{-10}$ м	2598,1	2993,34	3032,775	3193,97
Концентрация элемента в исследуемой смеси, С %	0,717	0,864	0,787	0,399
Плотность почернения линии элемента в смеси с основой (глинистый сланец + кварц), S	1,70	1,39	1,59	1,60
Теплота образования соединения Q , ккал/г-мол	36	26	—	—

элементы вводили в виде окислов или сульфидов. Добавочно вводили серу в виде кристаллического порошка. Для каждого элемента, плотность почернения линий которого исследовали, были составлены серии таких образцов с различным содержанием серы и постоянным содержанием исследуемых элементов.

Приведенные в табл. 4 результаты фотометрирования показали, что плотность почернения линий сурьмы, олова, висмута, молибдена и вольфрама увеличивается с увеличением содержания в пробе серы (за исключением молибдена) до определенного предела, составляющего для сурьмы 46,0%, олова — 49,5%, висмута 39,3% и для вольфрама 43,5%.

Таблица 4

Элемент	Содержание серы, %	Почернение	Элемент	Содержание серы, %	Почернение
Сурьма	0,0 *	1,60	Висмут	0,0 *	1,35
	28,2	1,70		18,0	1,40
	46,0	1,85		39,3	1,48
	60,0	1,65		60,0	1,40
Олово	0,0 *	1,55	Молибден	0,0 *	1,50
	21,3	1,68		40,0	1,62
	49,5	1,86		58,5	1,65
	64,8	1,75		70,0	1,72
Вольфрам	0,0	0,9			
	32,0	1,14			
	43,5	1,20			
	56,7	1,10			

* В этих пробах исследуемые элементы присутствуют в виде оксидов.

Аналогичное влияние серы на интенсивность линии других элементов наблюдали ранее [1—2], что позволило применить серу для повышения чувствительности их определения.

Для исследования поведения сурьмы, олова, висмута, молибдена и вольфрама при испарении проб с различным содержанием серы были сняты кривые испарения (продолжавшегося во всех случаях одно и то же время) указанных выше смесей (рис. 3). Эти кривые показали, что с повышением содержания в пробе серы интенсивность поступления в пламя дуги исследуемых элементов повышается до определенного предела.

ВЫВОДЫ

1. Влияние на интенсивность спектральных линий олова, сурьмы, висмута, молибдена и вольфрама зависит от концентрации различных соединений (окислы, сульфаты, сульфиды, карбонаты) и в известных пределах растет с ее увеличением.

2. Влияние элементов, сходных по своим химическим свойствам и значениям потенциалов ионизации элементам, плотности почернения которых исследовали, незначительно, в то время, как почернение линий последних сильно изменяется от присутствия элементов, намного отличающихся химическими свойствами и значениями потенциалов ионизации.

3. Влияние химического состава проб на плотность почернений линий определяемых элементов, в частности серы, может быть связано с физико-химическими процессами, вызванными в данном случае разностями теплот образования вводимых и исследуемых соединений. Следует отметить,

что для сульфидов теплоты образования соединений на порядок меньше, чем для окислов, карбонатов и сульфатов.

4. Более значительное по сравнению с другими элементами влияние серы на плотность почернения линий сурьмы, олова, висмута, молибдена и вольфрама наблюдается в некоторых оптимальных концентрациях, отличных для каждого элемента.

5. Данные о влиянии химических соединений различных элементов на плотность почернения линий сурьмы, олова, висмута, молибдена и вольфрама показали на возможность пользоваться одними и теми же градуировочными кривыми при определении этих элементов как в окисленных, так и в карбонатных рудах или осадочных породах. Пользование такими кривыми при анализе сульфидных (полиметаллических) руд приведет к большим погрешностям, что необходимо учитывать при составлении стандартов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крипский А. М. Спектральное определение серы в сплавах на железной основе. Сб. докладов I-й научно-технической конференции по спектральному анализу. Изд. Белорусской АН, Минск, 1956.

2. Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов в рудах и минералах. Гостеологиздат, 1960.

Статья поступила
14/V 1965 г.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
НА ПОКАЗАНИЯ ВИСКОЗИМЕТРА ТИПА ВПЖ-2

В настоящее время освоен серийный выпуск стеклянных капиллярных вискозиметров типа ВПЖ-2 по ГОСТ 10028—62. Эти приборы поверяют (определяют постоянные) по жидкостям, изготовленным из нефтепродуктов, вязкость которых измерена на образцовых приборах. При измерении с их помощью вязкости жидкости с иным поверхностным натяжением, чем у нефтепродуктов, возникает дополнительная погрешность измерения. Ниже приводятся результаты исследования этой погрешности и формула для вычисления поправки, учитывающей поверхностное натяжение измеряемой жидкости.

Влиянию поверхностного натяжения жидкости посвящены многие работы. Апплебей [1] предложил формулу для вычисления поправки на поверхностное натяжение, в которую ввел «средние действующие радиусы» нижнего и верхнего резервуаров вискозиметра. Поскольку нет общего метода для вычисления «средних действующих радиусов», формула Апплебея выражает лишь общий вид зависимости поправки от поверхностного натяжения. Несколько подробнее поправку рассмотрел Друкер [2], а экспериментальные исследования провели Колдервуд и Мардлес [3], которые нашли, что на их приборах погрешности от колебания поверхностного натяжения могут составлять 0,5%.

Для капиллярных вискозиметров, в которых жидкость течет только под действием собственной силы тяжести, известная формула Пуазейля для определения кинематической вязкости жидкости ν имеет вид:

$$\nu = \frac{\pi R^4 g H_A}{8 V l} t = C t, \quad (1)$$

где R — радиус капилляра;

l — длина капилляра;

V — объем измерительного резервуара;

g — ускорение силы тяжести;

H_A — действующий гидростатический напор;

t — время истечения жидкости из измерительного резервуара;

C — постоянная вискозиметра, равна $\pi R^4 g H_A / 8 V l$.

При изготовлении, а также при поверке вискозиметров определяют их постоянные.

Значение H_A определяется разницей высот уровней жидкости в вискозиметре и силами поверхностного натяжения. При определении постоянной вискозиметра, а также при измерении на нем вязкости, жидкости могут отличаться поверхностным натяжением, поэтому при одной и той же разности высот уровней в резервуарах вискозиметра значение H_A будет различно, что приведет к дополнительным погрешностям измерения вязкости. Колебание значения H_A сказывается, как видно из формулы (1), на времени истечения жидкости из измерительного резервуара, таким об-

разом, это время оказывается зависящим не только от вязкости жидкости, но и от ее поверхностного натяжения.

На рисунке показана схема вискозиметра ВПЖ-2. Жидкость из измерительного резервуара 1 течет в приемный сосуд 3, причем расход ее в каждый момент времени (пренебрегая силами инерции) будет пропорционален действующему напору.

Действующий напор в каждый момент времени можно определить, если учесть капиллярное повышение уровня жидкости h в резервуарах за счет поверхностного натяжения жидкости σ . В резервуаре 1 оно определяется формулой

$$h = \frac{4\sigma}{\rho g D_1} = \frac{A}{D_1} \quad \left(A = \frac{4\sigma}{\rho g} \right), \quad (2)$$

где ρ — плотность жидкости;

D_1 — диаметр резервуара на уровне поверхности жидкости;

A — постоянная для данной жидкости.

В сосуде 3 с внутренним диаметром 50 мм находится трубка 2 диаметром 8 мм. В расчетах мы приняли, что повышение уровня жидкости в этом сосуде будет таким же, как и в круглом с диаметром D_2 , равным расстоянию от трубки до стенки сосуда, т. е. 21 мм. В результате действующий напор H_x можно подсчитать по формуле

$$\begin{aligned} H_x &= H - A \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) = \\ &= H_0 - h_1 - h_2 - A \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right), \quad (3) \end{aligned}$$

где H_0 — разница в уровнях жидкости в начальный момент истечения из резервуара 1 (см. рисунок);

H — то же в некоторый момент времени t , когда уровень в резервуаре 1 понизится на h_1 (и соответственно в резервуаре 3 повысится на h_2).

Расход жидкости dv/dt пропорционален действующему напору, т. е.

$$\frac{dv}{dt} = k \left[H_0 - h_1 - h_2 - A \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) \right], \quad (4)$$

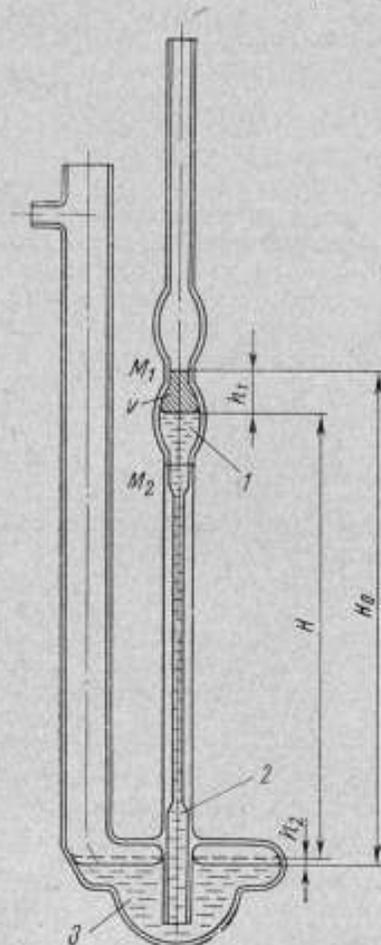
где v — объем жидкости, вытекающей из резервуара 1 за время t (показан на рисунке штриховкой);

k — коэффициент пропорциональности.

Повышение уровня h_2 в резервуаре 3 можно определить из выражения

$$h_2 = \frac{v}{F}, \quad (5)$$

где F — сечение резервуара 3, равное для вискозиметра ВПЖ-2 $19,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.



Вискозиметр ВПЖ-2.

Из выражений (4) и (5) получаем:

$$kt = \int_{h_1}^{M_0} \frac{dv}{H_0 - h_1 - \frac{v}{F} - A \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right)} \quad (6)$$

Переменными в уравнении (6) являются h_1 , v и D_1 .

$$dv = 0,7854 D_1^2 dh_1.$$

Чтобы определить интеграл (6), нужно знать зависимость v и D_1 от h_1 .

Поскольку вискозиметры изготавливают вручную, форма измерительного резервуара у разных приборов несколько варьирует. Поэтому, чтобы определить среднюю форму резервуара для вискозиметра ВПЖ-2 были рассмотрены на проекторе с десятикратным увеличением несколько приборов и отобран вискозиметр, резервуар которого отвечал условиям табл. 1, определяющей среднюю форму резервуара. Зависимость диаметра резервуара D_1 от переменной h_1 дана в ней в миллиметрах.

Таблица 1

Таблица для определения формы резервуара вискозиметра

h_1	D_1								
0	2,8	7,5	9,0	15,5	17,1	23,5	13,3	31,5	2,9
0,5	2,8	8,5	11,0	16,5	17,3	24,5	11,8	32,5	2,8
1,5	2,9	9,5	12,5	17,5	17,3	25,5	10,0	33,5	2,7
2,5	3,0	10,5	13,7	18,5	17,1	26,5	7,8	34,5	2,7
3,5	3,5	11,5	14,7	19,5	16,7	27,5	5,3	35,5	2,7
4,5	4,2	12,5	15,6	20,5	16,1	28,5	3,8	36,5	2,7
5,5	5,3	13,5	16,2	21,5	15,4	29,5	3,3	37,5	2,7
6,5	6,9	14,5	16,7	22,5	14,5	30,5	3,0	38,0	2,7

Результат вычисления интеграла (6) для такого среднего резервуара и для жидкостей с разными значениями A следующий:

$A \cdot 10^6 \text{ м}^2$	0*	12**	30***	50
$kt \cdot 10^4 \text{ м}^2$	0,24651	0,24718	0,24821	0,24940

При вычислении величины kt резервуар был разделен на 38 частей, принятых за цилиндры с высотой 1 мм. Диаметр каждого цилиндра взят по табл. 1. (Диаметр первого цилиндра соответствует $h_1 = 0,5$ мм, второго — 1,5 мм, третьего — 2,5 мм и т. д.).

Анализ подсчитанных значений kt показывает, что с увеличением A или, что то же самое, с увеличением отношения поверхностного натяжения к плотности σ/ρ , увеличивается время t истечения жидкости из измерительного резервуара и что изменение этого времени Δt можно принять зависящим линейно от значения σ/ρ в широком диапазоне поверхностных натяжений.

* Идеальная жидкость.
 ** Смесь спиртов.
 *** Вода.

Для экспериментальной проверки вычислений были взяты две жидкости: вода и смесь спиртов (этилового и метилового). Чтобы при сравнении результатов можно было исключить влияние поправки на кинетическую энергию, смесь была приготовлена с кинематической вязкостью, близкой к вязкости воды.

Время истечения этих жидкостей было определено на четырех вискозиметрах. Средние результаты из 10-15 опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Определение постоянных вискозиметров ВПЖ-2 по воде и смеси спиртов

Вязкость $\nu \cdot 10^6$ м²/сек: воды 1,0068, смеси спиртов 1,0056.

Номер прибора	Вода		Смесь спиртов		$\left(\frac{C_1 - C_2}{C_1}\right) \cdot 100\%$
	Время опыта, сек	Постоянная $C_1 \cdot 10^6$, м ² /сек ²	Время опыта, сек	Постоянная $C_2 \cdot 10^6$, м ² /сек ²	
12	325,96	30 887	323,65	31 071	-0,59
13	352,55	28 557	350,50	28 690	-0,46
17	366,74	27 453	365,22	27 534	-0,29
20	318,72	31 589	316,65	31 758	-0,53

Поскольку вязкость смеси спиртов отличалась от вязкости воды (на 0,1%), в последней графе таблицы сопоставлены не время истечения двух жидкостей, а постоянные C , найденные в соответствии с формулой (1). В табл. 2 принято: C_1 — отношение вязкости воды по времени ее истечения из вискозиметра, а C_2 — то же для смеси спиртов.

Средняя для четырех приборов разность в постоянных, определенных по воде и смеси спиртов, составляет 0,47%. Та же разность, подсчитанная с помощью формулы (6) для $A = 30 \cdot 10^{-6}$ м² (вода) и $A = 12 \cdot 10^{-6}$ м² (смесь спиртов), составит

$$\frac{0,24821 \cdot 10^{-4} - 0,24718 \cdot 10^{-4}}{0,24718 \cdot 10^{-4}} \cdot 100 = 0,42\%$$

Разница между результатами вычислений и экспериментальными данными может быть объяснена погрешностями измерения, а также не совсем правильным, принятым в расчетах (21 мм) значением эквивалентного диаметра для нижнего приемного сосуда. Ввиду некоторой неуверенности в величине эквивалентного диаметра для нижнего сосуда целесообразно принять в вычислениях поправки, полученные в опыте, т. е. считать, что изменение значения A на $30 \cdot 10^{-6} - 12 \cdot 10^{-6} = 18 \cdot 10^{-6}$ м² соответствует среднему изменению показаний вискозиметра на 0,47%.

Чтобы вводить поправки, принципиально необходимо знать поверхностное натяжение не только испытываемой жидкости, но и тех жидкостей, по которым поверены вискозиметры. Во ВНИИМ [4] были исследованы поверхностные натяжения всех применяемых в настоящее время поверочных жидкостей. Если принять во внимание результаты этой работы и вычислить значения σ/ρ , то оказывается, что оно колеблется в довольно узких пределах от $30,2 \cdot 10^{-6}$ до $43,3 \cdot 10^{-6}$ кг·м³·сек⁻². В расчетах поправки на поверхностное натяжение можно для всех калибровочных жидкостей принять одно среднее значение σ/ρ , а именно 35×10^{-6} кг·м³·сек⁻². (Погрешность в измерении вязкости, если принять в расчетах это среднее значение σ/ρ , не превзойдет 0,09%).

Исходя из изложенных трех положений, а именно: 1) что изменение времени истечения жидкости Δt линейно зависит от σ/ρ ; 2) изменение значения σ/ρ от $74 \cdot 10^{-6}$ до $29,2 \text{ кг} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{сек}^{-2}$ соответствует изменению времени истечения на 0,47%; 3) значение σ/ρ для всех поверочных жидкостей может быть принято равным $35 \cdot 10^{-6} \text{ кг} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{сек}^{-2}$, возможно предложить следующую поправочную формулу, учитывающую поверхностное натяжение жидкости:

$$L = 1 - 106 \left(\frac{\sigma}{\rho} - 35 \cdot 10^{-6} \right), \quad (7)$$

где L — множитель, на который необходимо умножить значение вязкости жидкости, полученное на вискозиметре ВПЖ-2;

σ — поверхностное натяжение измеряемой жидкости, н/м ;

ρ — плотность жидкости, кг/м^3 .

Учет рассматриваемой поправки позволяет применять стандартные вискозиметры ВПЖ-2 для любых жидкостей (а не только нефтепродуктов), без существенного снижения точности измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Applebey M. R. J. Chem. Soc., v. 97, 1910, p. 2000.
2. Dlusker K. Acta Chemica Scandinavica, 1948, № 2, p. 883.
3. Calderwood G. F. N. and Maddles E. W. Y. Proc. Phys. Soc., 1954, v. 67, № 5, p. 395.
4. Маляров Г. А., Сорокоумова Т. И., Степанов Л. П. и Стульгинская И. А. Исследование калибровочных жидкостей для проверки вискозиметров. «Труды институтов Комитета стандартов», вып. 68 (128). М.—Л., Стандартгиз, 1963.

Статья поступила
22/X 1965 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА РТУТИ

Анализ изотопного состава ртути на масс-спектрометре отечественного производства затруднен тем, что диффузионные парортутные насосы, которыми пользуются для получения высокого вакуума в приборах, создают постоянный ртутный фон. Хотя наличие его удобно при градуировке прибора, но является основной помехой при анализе образцов ртути на изотопный состав.

По вопросу определения изотопного состава ртути опубликовано несколько работ. В 1937 г. Нир [1] определил его на специально сконструированном масс-спектрометре. При анализе пары ртути напускали в прибор через одну из ловушек диффузионного насоса, которую специально нагревали до 273° К. Однако такой вид напуска ртути повлек за собой ряд погрешностей, так как вследствие дистилляции ртуть вблизи ловушек обогащалась легкими изотопами. Позднее Нир внес коррективы в полученные им данные.

В результате этой работы было установлено, что утверждение Астона [2] о наличии в образцах ртути изотопов с массами 197 и 203 ошибочно: естественные образцы ртути не имеют стабильных изотопов с такими массами.

В 1950 г. Нир [3] повторил определение изотопного состава ртути. В данном случае ртуть напускали в прибор через специальную систему, соединенную непосредственно с камерой и находящуюся при температуре 288° К. Для анализа была взята ртуть, залитая в насосы. Полученные результаты подтвердили отсутствие изотопов с массами 197 и 203 и полностью совпали с откорректированными данными первого исследования Нира, а также с данными Диблера [4] и Хиббса [5]. На основании полученных результатов были установлены табличные значения естественной распространенности изотопов ртути, которыми и пользуются до настоящего времени [6].

Ни один из приведенных приемов исследования не мог быть принят нами, так как нужна была методика исследования образцов ртути, которые могли иметь различный изотопный состав. Изменение его следовало ожидать после очистки образцов ртути методом вакуумной дистилляции. Это означало, что изотопный состав образцов мог отличаться от состава ртути, залитой в насосы.

Во ВНИИМ была разработана методика анализа изотопного состава ртути на масс-спектрометре МИ-1305. Этот прибор (разрешение 300) предназначен для определения изотопного состава твердых и жидких веществ, газов и газовых смесей. Разложение на ионные пучки, отличающиеся отношением массы иона к их заряду, происходит в приборе в однородном магнитном поле. Радиус центральной траектории 200 мм. Изменением

напряженности магнитного поля ионные пучки различных масс приводят на центральную траекторию и на коллектор. Диапазон анализируемых масс $1 \div 400$ м. е. Вакуум в камере и в источнике прибора, равный 10^{-5} н/м², создавался двумя парортутными насосами ДРН-10, соединенными с ловушками, охлаждаемыми жидким азотом.

Ртутный фон от этих насосов в приборе обычно составляет 1—3 *в*. Для анализа ртути он очень велик, так как допустимый фон не должен превышать 20—30 *мв*. Для снижения фона все узлы прибора были очищены и прогреты до 573° К. Прогревали узлы печками, имеющимися на приборе, в течение 5—7 дней по 12—14 ч ежедневно. Кроме того, все основные узлы прогревали газовой горелкой. Такая очистка и прогрев дали возможность снизить фон ртути только до 200—500 *мв*. Следующим этапом для снижения фона являлась переделка высоковакуумных ловушек, предназначенных для улавливания паров ртути, образующихся при работе диффузионных насосов.

Очень важно было предотвратить попадание ртути из насосов в высоковакуумные вентили, отделяющие камеру и источник от диффузионных насосов. Ловушка представляет собой цилиндр, соединенный снизу с насосом. Сверху в этот цилиндр вставлен металлический стакан, в который заливают жидкий азот. Ловушка сбоку соединена с высоковакуумным вентилем. Чтобы предотвратить проникновение паров ртути через вентиль в камеру и источник, были предусмотрены специальные улавливатели, состоящие из никелевого кольца и штыря с резьбой, на который надеты никелевые лопасти, входящие в кольцо. Кольцо и штырь припаяны к стакану серебряным припоем. Ртутные пары проходили до охлажденных лопастей, на них конденсировались и стекали в стакан. Чтобы предупредить нагревание ловушки, перемычка была сделана из кобальта. Благодаря этому удалось снизить фон ртути в приборе до 25—30 *мв*. Дальнейшее снижение его было возможно только в случае применения ионно-гетерных насосов.

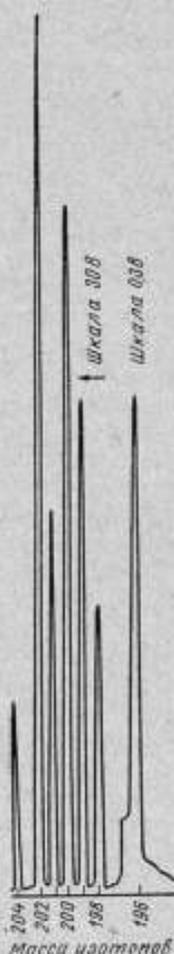
Затем были разработаны система напуска образца в прибор и методика анализа. Сначала образцы ртути были помещены в обычный тигель печного источника. В вакууме, даже без подогрева тигля, ртуть быстро возгонялась и интенсивность пика ²⁰⁰Hg составляла примерно 100 *в* (на втором, более чувствительном усилителе). При этом не были достигнуты ни стабильность интенсивности пиков изотопов ртути, ни их хорошая фокусировка, а при небольшом увеличении интенсивности пика происходил пробой высокого напряжения. Переход на второй, более грубый, усилитель не дал улучшения фокусировки. Возникла задача уменьшить интенсивность пиков ртути. В первую очередь снизили температуру тигля, для этого с источника сняли печку и вместо нее поставили охладитель, состоящий из системы резиновых трубок, намотанных вокруг источника. По этим трубкам пропускали холодную воду. Благодаря такому холодильнику интенсивность пика была снижена до 25 *в*.

Тигель имел маленький объем и широкое выходное отверстие, поэтому происходила быстрая возгонка образца ртути, пары которой откачивали насосы. В связи с этим не удавалось получить стабильного режима испарения и тигель пришлось переделать. Были изготовлены тигли различных диаметров и конфигураций. Это дало возможность получить стабильный во времени поток молекул и добиться динамического равновесия при откачке. Полученные пики изотопов ртути были стабильны в течение 2 ч, причем интенсивность основного пика ²⁰⁰Hg в зависимости от выбранного режима составляла 5—10 *в*. При испарении всего образца ртути фракционирования не наблюдали.

В результате многочисленных опытов по подбору условий анализа был найден следующий режим работы, позволяющий получать наиболее стабильные данные: ионизирующее напряжение 42 в, ускоряющее напряжение 3 кв, ток накала катода 1 мв, рабочий вакуум в источнике $3 \cdot 10^{-6}$ н/м². Остаточный фон для пика ²⁰²Hg 30 мв. При таком режиме определен изотопный состав двух образцов ртути, предназначенных для вакуумной очистки.

По результатам 41 измерения были найдены средние данные об изотопном составе образцов и подсчитаны средние квадратические погрешности измерений. Повторенный через 15 дней анализ подтвердил полученные ранее результаты. Изотопный состав представленных образцов был близок к естественному распределению изотопов (см. таблицу). Небольшие расхождения могут быть отнесены за счет различных месторождений природных образцов, а также за счет методов их очистки. Однако эти различия почти для всех изотопов (за исключением 196) находятся в пределах погрешности измерений.

На рисунке приведена масс-спектрограмма ртути, полученная на приборе*.



Масс-спектрограмма ртути.

5. Hibbs R. F. Mass-spectrometric Measurements of Natural Isotopic Spectra. Report No AE CU-556, August 1949, U. S. Atomic Energy Commission.
6. Сиборг Г., Пердман И., Холлендер Дж. Таблицы изотопов. М., ИЛ, 1956.

* В разработке методики принимали участие сотрудники лаборатории С. В. Оганесов и Л. И. Грязина.

Статья поступила
19/X 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nier A. O. Phys. Rev., 1937, v. 52, p. 933.
2. Aston F. W. Proc. Roy. Soc., 1935, 149A, p. 396.
3. Nier A. O. Phys. Rev., 1950, v. 79, p. 450.
4. Dibelber, Mohler and Reese. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1947, v. 38, p. 617.

Образец	Состав изотопов (%) с массовой						
	196	198	199	200	201	202	204
Образец ВНИИМ (анализ 1962 г.)	0,185 ± 0,001	9,43 ± 0,42	16,45 ± 0,86	23,94 ± 0,36	13,37 ± 0,45	30,05 ± 0,71	6,61 ± 0,3
Естественное распределение изотопов	0,146	10,02	16,84	23,13	13,22	29,80	6,85

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КАДМИЯ

Чистый кадмий широко применяют в метрологических исследованиях. Температура затвердевания его является одной из реперных точек Международной температурной шкалы. Кроме того, кадмий с определенным изотопным составом применяют для изготовления специальных ламп. Кадмий имеет восемь изотопов, при изменении их состава изменяются и его свойства. Поэтому определение изотопного состава образцов кадмия, применяемых для точных метрологических исследований, представляет важную задачу.

Изотопному анализу кадмия посвящен ряд опубликованных работ. В опубликованных в 1947 г. [1], а затем в 1948 г. [2] работах Нир рассматривает вопросы определения масс-спектрометрическим методом изотопного состава некоторых элементов (в том числе и естественного кадмия). Для анализа были использованы: масс-спектрометр с секторным магнитным полем 60° , печной источник ионов с электронной бомбардировкой. Образцом служила соль кадмия (CdI).

В 1950 г. опубликована работа [3] по уточнению масс отдельных изотопов, в которой анализ выполнен на масс-спектрометре с двойной фокусировкой и с искровым источником ионов. Одним из электродов источника служил металлический кадмий, вторым — стальной стержень. В результате этих исследований были получены более точные значения изотопов кадмия с массами 110, 112, 114 и 116 при их естественном распределении.

В 1959 г. Пальмер [4] разработал методику анализа элементов с потенциалами ионизации свыше 8 в , предусматривающую использование источника с тремя пятами и с поверхностной ионизацией. При анализе на нагреваемую до 1173° К вольфрамовую нить наносили смесь сульфата кадмия и бората натрия. Этот метод неудобен тем, что спектр бората имеет ион с массой 106, совпадающей с массой одного из изотопов кадмия.

Для уточнения естественной распространенности изотопов в образцах кадмия были использованы приборы специальной конструкции. Опубликованных методик анализа кадмия на изотопный состав на приборах отечественной конструкции нет. Эта статья является, по существу, первой.

Во ВНИИМ исследования были выполнены на масс-спектрометре МИ-1305 с тремя источниками ионов: газовым, печным и с поверхностной ионизацией. Металлический кадмий имеет очень низкую температуру плавления и в вакууме быстро возгоняется, даже если источник ионов не подогревают, поэтому трудно получить стабильный во времени пучок ионов. Кроме того, при возгонке кадмия изолирующие части источника покрываются тонким слоем металла, и происходит пробой высокого напряжения. Поэтому, принимая во внимание высокий потенциал ионизации металлического кадмия, в качестве образца для анализа было взято его соединение — окись кадмия. Она имеет температуру плавления 1700° К , а в вакууме интенсивно испаряется уже при 1273° К . Опубликованных

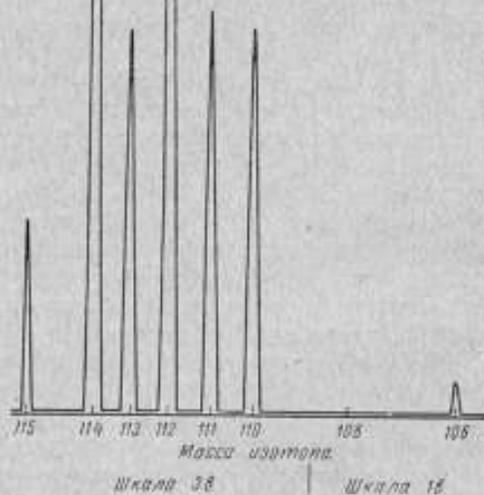
Образцы	Состав изотопов (%), с массой									
	106	108	110	111	112	113	114	116		
Кадмий, полученный из Канады Обогащенный кадмий: Образец в виде порошка CdO Анализ с подложкой Естественное распределение (табличные данные)	1,28 ± 0,02	0,88 ± 0,01	12,49 ± 0,02	12,89 ± 0,03	24,25 ± 0,05	12,23 ± 0,03	28,64 ± 0,04	7,34 ± 0,01		
	1,4 ± 0,02	0,6 ± 0,01	1,6 ± 0,02	1,8 ± 0,03	3,6 ± 0,01	2,1 ± 0,01	87,3 ± 0,1	1,6 ± 0,03		
	1,215	0,875	12,39	12,75	24,07	12,26	28,87	0,31 ± 0,03		
								7,58		

данных о потенциале ионизации окиси кадмия нет, поэтому установить степень ее ионизации пришлось экспериментально.

При разработке методики анализа окиси кадмия использованы два ионных источника: печной и газовый.

В газовый источник ионов взамен запасного катода был установлен специальный катод из платины с предварительно нанесенной окисью кадмия. При постепенном нагревании катода наблюдалась медленная равномерная возгонка окиси кадмия. Встречный поток электронов ионизировал молекулы кадмия и создавался стабильный по интенсивности поток его ионов.

После многократных опытов был найден оптимальный с хорошо воспроизводимыми данными режим анализа: ионизирующее напряжение 34 в, ускоряющее



Спектры кадмия, полученные на масс-спектрометре Мн-1305.

напряжение 3 кв, ток эмиссии катода 1,5 а, ток накала второго катода с окисью кадмия 2 а, вакуум в источнике $3 \cdot 10^{-5}$ н/м².

Условия анализа при печном источнике были аналогичны за исключением тока накала подогревателя (тигля), который был равен 5 а.

Чтобы определить воспроизводимость результатов измерений, один и тот же образец анализировали в течение десяти дней в газовом и печном источниках, и она оказалась в пределах точности измерений.

По этой методике был проанализирован на состав изотопов ряд образцов кадмия, предназначенных для работ по международным сличениям температуры затвердевания, в том числе и образец, присланный из Канады. Все эти образцы имели изотопный состав, близкий к табличному для естественной распространенности. Полученные на приборе спектры показаны на рисунке.

Один из образцов обогащенного кадмия представлял собой тонкий слой порошка, нанесенного на медную подложку. Превратить его в окись не представлялось возможным, поэтому был разработан новый метод анализа. Наиболее подходящим оказался метод анализа непосредственно с медной подложкой. Кусочки подложки с порошком скручивали в тонкую трубочку и помещали в тигель печного источника. При нагревании тигля кадмий, благодаря присутствию медной подложки, испарялся медленно. Ионы меди не мешали анализу, так как медь и кадмий не имеют изотопов с одинаковой массой. В результате многократного исследования был подобран ток накала подогревателя, при котором молекулярный пучок кадмия был стабилен во времени.

Таким образом были проанализированы образцы обогащенного кадмия, взятого из разных мест подложки. Различия в изотопном составе не наблюдалось, что свидетельствует о равномерном обогащении образца при опытах. Для определения эффекта фракционирования, возможного при анализе с подложкой, образец при опыте испаряли полностью. Результаты, полученные в начале и в конце опыта, оказались одинаковыми, что доказывало отсутствие фракционирования.

Условия анализа: ионизирующее напряжение 39 в, ускоряющее напряжение 3 кВ, ток накала подогревателя 3—4 а, вакуум в источнике $5 \cdot 10^{-6}$ н/м².

Данные для проанализированных образцов кадмия (в том числе и обогащенного) приведены в таблице и являются средними не менее 25 измерений, продолжавшихся несколько дней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nier A. O. Rev. Sci. Instr., 1947, v. 18, p. 398.
2. Leland W. T. and Nier A. O. Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 1206.
3. Leland W. T. and Nier A. O. Phys. Rev., 1950, v. 79, p. 402.
4. Пальмер. Успехи масс-спектрометрии. М., ИЛ, 1963, стр. 95.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ОЛОВА И ИНДИЯ

Температуры затвердевания олова и индия являются реперными точками Международной температурной шкалы. При международных сравнениях этих температур требуется полная характеристика свойств исследуемых образцов. Одной из таких характеристик является изотопный состав.

В работе Вайте и Камерона [1] приведены данные об изотопном распределении индия и олова. При исследовании были взяты образцы хлорного олова и хлорного индия. Измерения проводили на специально сконструированном для этой цели масс-спектрометре типа Нира. В 1950 г. [2] были уточнены массы различных изотопов отдельных элементов, в том числе и олова-116. Измерения проводили на масс-спектрометре с двойной фокусировкой и искровым источником. Первым электродом служил исследуемый образец, вторым — стальной стержень.

В настоящее время олово анализируют на изотопный состав также в источнике с поверхностной ионизацией [3], используя в качестве материала для ленты чистый рений, имеющий максимальную работу выхода 8 эв. Это позволяет применять его в качестве испарителя при анализе веществ с высокими температурами испарения. Применяемые до сих пор для этой цели вольфрамовые ленты не позволяли анализировать указанные вещества.

Использованный при определении изотопного состава олова и индия во ВНИИМ масс-спектрометр МИ-1305 отечественного производства имеет три источника: газовый, печной и ленточный. Применить ленточный источник для анализа олова не удалось из-за отсутствия чистого рения, а как с вольфрамовыми, так и со специально изготовленными платиновыми лентами положительных результатов получить не удалось. Подробно масс-спектрометр МИ-1305 описан в настоящем сборнике*.

Анализ олова

Олово имеет 10 стабильных изотопов. Потенциал ионизации его 7,54 эв, температура кипения 2543° К, а температура плавления 504,8° К. Все это затрудняет масс-спектрометрический анализ олова. Кусочки его быстро плавятся в печном источнике даже при небольшом нагреве, но из-за небольшой упругости паров нельзя получить молекулярный пучок достаточной интенсивности. Применение тигля с большим отверстием и специально изготовленных лодочек не дало положительных результатов. Не дало

* См. стр. 178.

возможности получить молекулярный пучок достаточной интенсивности также и использование газового источника, в который вместо второго катода помещали специально изготовленный полый катод с большим количеством отверстий, а внутрь него — кусочки олова. Применяя в качестве материала для катода платину, удалось повысить его температуру только до 2300° К. В результате пришлось исследовать соединения олова, а именно хлорное олово. Температура кипения его 337° К. Для получения хлорного олова образцы металлического олова переводили в соль, а затем помещали в тигель печного источника.

После многократных опытов были найдены следующие оптимальные условия анализа: ускоряющее напряжение 3 кВ, ионизирующее напряжение 48 в, ток эмиссии 1,8 а, ток подогревателя 0,5 а. Давление в камере прибора 10^{-5} н/м².

При этих условиях были сняты спектры двух образцов олова, предназначенных для международных сличений температур затвердевания. В таблице приведены средние данные 20 измерений.

Массы изотопов	Процент изотопа в образце олова		Табличные данные
	ВНИИМ	Канады	
112	0,93±0,08	0,91±0,04	0,95
114	0,70±0,04	0,63±0,02	0,65
115	0,37±0,03	0,33±0,01	0,34
116	14,90±0,15	14,12±0,50	14,25
117	7,98±0,17	7,64±0,08	7,57
118	23,92±0,19	24,18±0,34	24,01
119	8,63±0,13	8,64±0,08	8,58
120	32,65±0,11	32,67±0,4	32,97
122	4,96±0,07	4,80±0,11	4,71
124	5,90±0,08	6,07±0,20	5,98

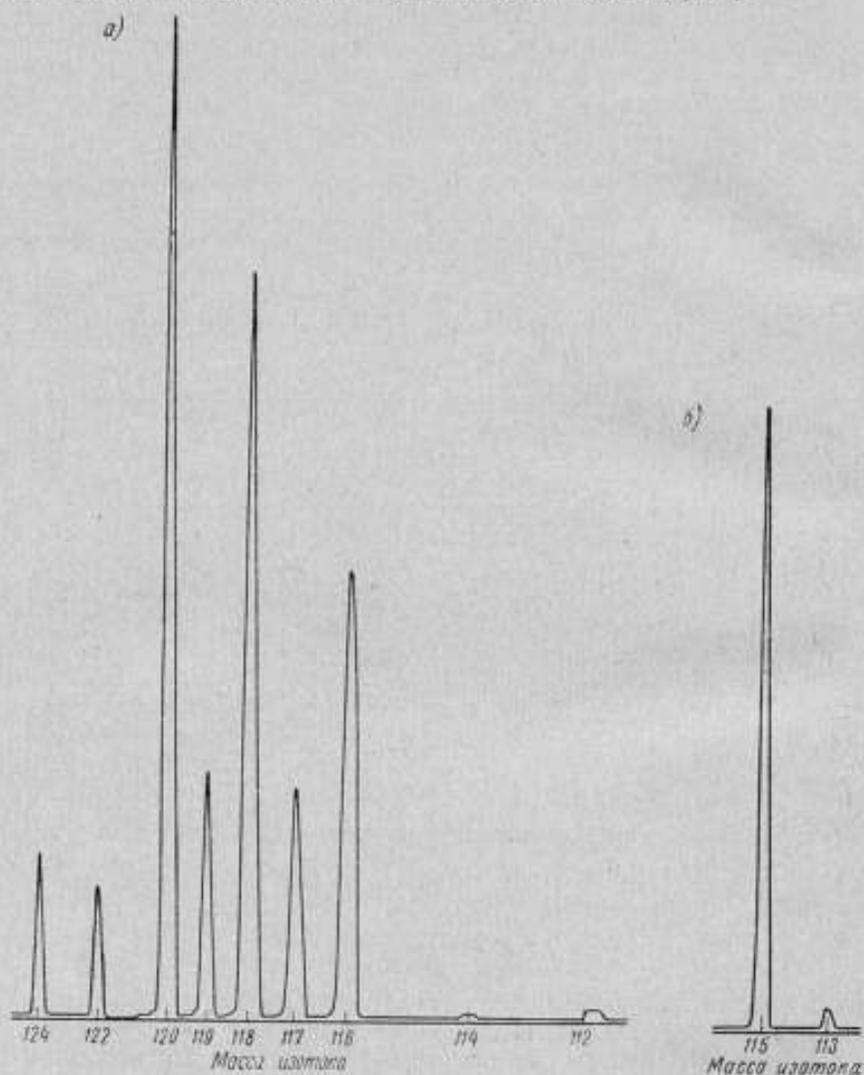
Спектрограмма образца олова, полученная на масс-спектрометре, приведена на рисунке а.

Анализ индия

Изотопный состав индия определен в 1948 г. в США. Более поздних опубликованных данных нет. Индий имеет два стабильных изотопа с массами 113 и 115. При анализе его возникают те же затруднения, что и при анализе олова. Температура плавления металлического индия 426,4° К, а температура кипения около 2273° К, т. е. немного ниже олова. При анализе в печном источнике с обычным тиглем и при работе с ленточным источником индий стекает с ленты или растекается по тиглю и не дает молекулярного пучка достаточной интенсивности. Поэтому был изготовлен специальный тигель с большим отверстием. Это позволило увеличить поверхность испарения и получить при достаточном прогреве тигля интенсивный молекулярный пучок.

Наилучшими условиями анализа были: ускоряющее напряжение 3 кВ, ток подогревателя 4,3 а, вакуум в источнике $5 \cdot 10^{-5}$ н/м². При этих условиях был определен изотопный состав образца индия, предназначенного для международных сличений. На рисунке б приведена спектрограмма его, снятая на приборе.

Средние из 50 измерений показали, что в образце ВНИИМ содержится $4,24 \pm 0,11\%$ изотопа массы 113 и $96,76 \pm 0,02\%$ изотопа массы 115. По таблицам эти данные составляют соответственно 4,23 и 95,77%.



Спектрограммы:
 а — образца олова, б — индия.

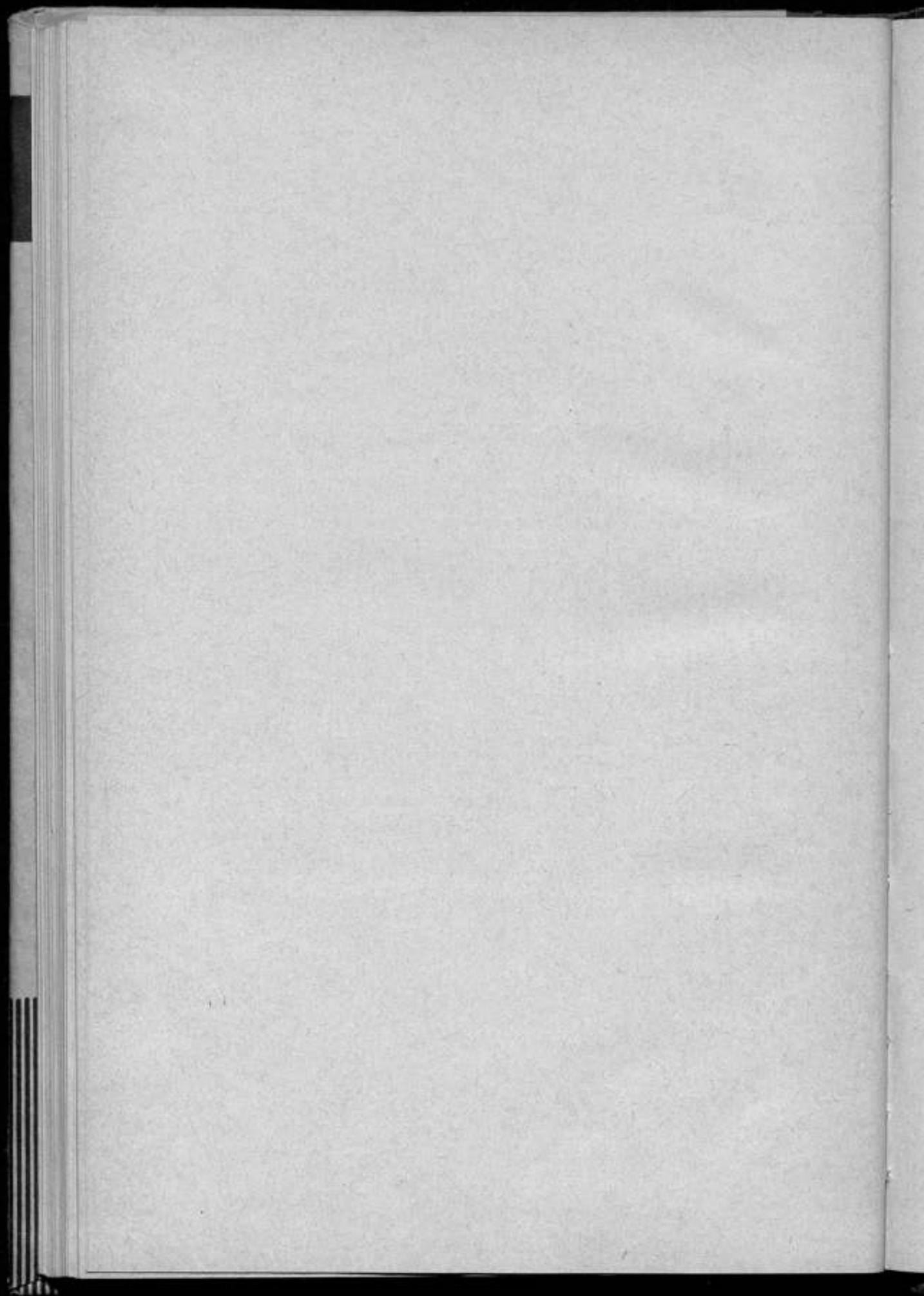
ЛИТЕРАТУРА

1. White J. R., Cameron A. E. Phys. Rev., 1948, v. 74, p. 991.
2. Leland V. T. and Nier A. O. Phys. Rev., 1950, v. 79, p. 402.
3. Пальмер. Успехи масс-спектрометрии. М., ИЛ, 1963, стр. 95.

Статья поступила
 19/X 1965 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Л. В. Врублевская, Д. К. Коллеров. Буферные смеси для таблеток нормального ряда рН от 2 до 10 при 25° С	5
Н. П. Барабанова, Д. К. Коллеров. Стандартная э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента в цепях с переносом с 3,5 н. раствором КСI	16
Д. К. Коллеров. рН-метрическая установка для метрологических работ	25
Э. М. Малкова, Л. К. Халтурина, Е. В. Шестопадова. Стандартная э. д. с. водородно-каломельного элемента в цепях с переносом с 3,5 н. раствором хлористого калия при 25° С	36
Е. П. Глаголева. Опыт изготовления насыщенных нормальных элементов с концентрацией 0,01 н. серной кислоты в электролите	46
Д. О. Горелик, Н. Д. Калининкова. Расчет и анализ основных метрологических характеристик недисперсионного инфракрасного анализатора	55
Д. О. Горелик. К физике оптико-акустического эффекта	63
Д. О. Горелик. Анализатор газов и жидкостей, основанный на отрицательном оптико-акустическом эффекте	69
Л. Н. Кузьменков. Очистка ртути и методы ее контроля	78
Л. Н. Кузьменков. Абсолютное измерение плотности ртути	92
Г. К. Коноплева, Л. Н. Кузьменков, Т. М. Розе. Исследование теплового расширения ртути в промежутке температур 15,0—25,0° С	109
М. И. Кондратенко, Л. Н. Кузьменков. Исследование плотности воды, используемой для метрологических измерений	114
М. И. Кондратенко, Л. Н. Кузьменков. Измерение плотности метилсилоксановых жидкостей в температурном диапазоне от -20 до +60° С	118
Д. К. Коллеров, Е. С. Панова. Температурные поправки плотности нефтепродуктов	123
Л. И. Грязина, Д. К. Коллеров. Определение степени чистоты газа и содержания в нем отдельных примесей	139
М. Р. Бураков, Э. М. Малкова. Применение метода низкочастотного титрования для градуировки и проверки промышленных газоанализаторов на малые концентрации сернистого ангидрида	154
Г. В. Пархоменко, Г. А. Теплоухова. Фотоколориметрический метод определения малых концентраций хлора	158
Н. Ф. Абашидзе. О влиянии химического состава проб на интенсивность спектральных линий некоторых элементов	165
Л. П. Степанов, И. А. Стуйгинская. Влияние поверхностного натяжения на показания вискозиметра типа ВПЖ-2	173
Ю. М. Булеев, Н. П. Грудякина, М. Г. Пензнер. Определение изотопного состава ртути	178
Н. П. Грудякина, М. Г. Пензнер. Определение изотопного состава кадмия	181
Н. П. Грудякина, Е. М. Левин, М. Г. Пензнер. Определение изотопного состава олова и индия	184



РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В СБОРНИКЕ

УДК 543.257.089.6 : 54 - 45

Буферные смеси для таблеток нормального ряда рН от 2 до 10 при 25° С

Л. В. Врублевская, Д. К. Коллеров

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 5—15.

Установлен состав буферных смесей для приготовления таблеток нормального ряда рН от 2 до 10 при 25° С. Значения рН буферных растворов определены с погрешностью $\pm 0,01$ рН. Для каждой буферной смеси изучено влияние изменения в соотношении концентраций, а также общей концентрации компонентов на величину рН растворов.

Таблиц 5, иллюстраций 4, библиографий 6.

УДК 541.134.089.6

Стандартная э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента в цепях с переносом с 3,5 н. раствором КСl

Н. П. Барабанова, Д. К. Коллеров

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 16—24.

Изложены результаты определений стандартных э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента при температурах 25, 50 и 75° С в цепях с переносом. Найдены э. д. с. для случая погружения электрода в стандартный 3,5 н. раствор хлористого калия.

Таблиц 5, иллюстраций 1, библиографий 15.

УДК 543.257.1.089.6

рН-метрическая установка для метрологических работ

Д. К. Коллеров

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 25—35.

Изложены вопросы стандартизации характеристик приемников-преобразователей (электродных ячеек) рН-метров и описана образцовая рН-метрическая установка для измерений рН в цепях с переносом.

Иллюстраций 5, библиографий 6.

УДК 541.134.089.6 : 543.257.2

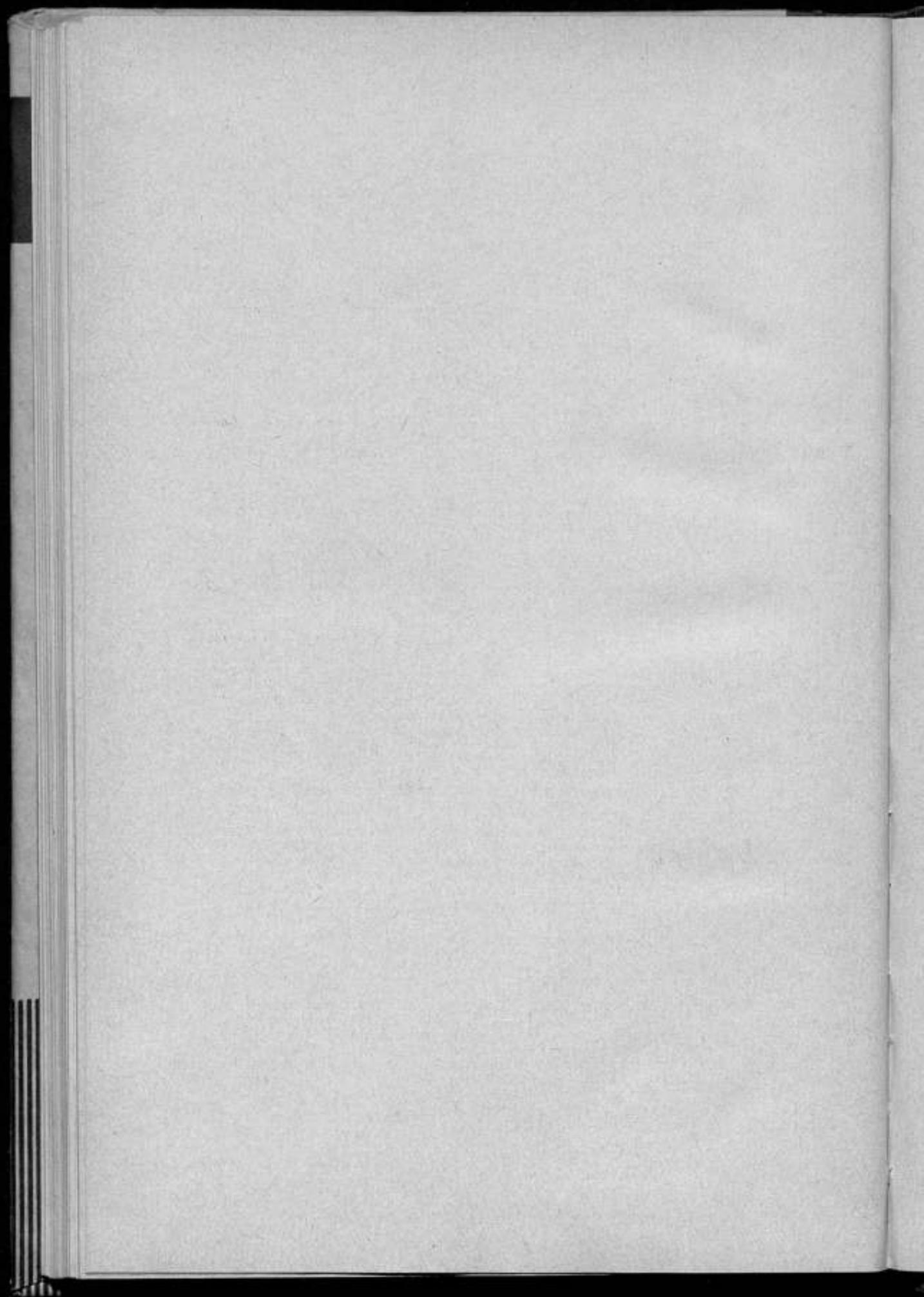
Стандартная э. д. с. водородно-каломельного элемента в цепях с переносом с 3,5 н. раствором хлористого калия при 25° С

Э. М. Малкова, Л. К. Халтурина, Е. В. Шестопалова

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 36—45.

Описана методика приготовления образцового каломельного электрода и приведены результаты определения стандартной э. д. с. водородно-каломельного элемента при 25° С.

Таблиц 3, иллюстраций 1, библиографий 16.



УДК 621.352.4.002.2

Опыт изготовления насыщенных нормальных элементов с концентрацией 0,01 н. серной кислоты в электролите

Е. П. Глазалева

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 46—54.

Излагаются работы по изготовлению и исследованию насыщенных нормальных элементов (н. э.), содержащих 0,01 н. серную кислоту в электролите. Приводятся данные измерений э. д. с. таких н. э. различных сроков изготовления и делается вывод, что эти н. э. могут быть использованы в качестве эталонных и образцовых мер э. д. с.

Таблиц 3, иллюстраций 1, библиографий 25.

УДК 543.271.08—1

Расчет и анализ основных метрологических характеристик недисперсионного инфракрасного анализатора

Д. О. Горелик, Н. Д. Клишникова

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 55—62.

Приведен анализ и расчет статических характеристик инфракрасного анализатора. Даны результаты расчета газоанализатора для определения малых содержаний фтористого водорода и сопоставлены расчетные и экспериментальные данные.

Иллюстраций 4, библиографий 6.

УДК 539.184.07

К физике оптико-акустического эффекта

Д. О. Горелик

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 63—68.

Рассматривается повышение чувствительности оптико-акустического метода анализа путем управления физическими реакциями в возбужденной среде приемника. Раскрываются возможности создания метода определения степени дезактивации возбужденного электронного состояния атомов и молекул и влияние на величину оптико-акустического эффекта процессов тушения первого и второго рода.

Библиографий 8.

УДК 543.271.08—1 : 539.1.07

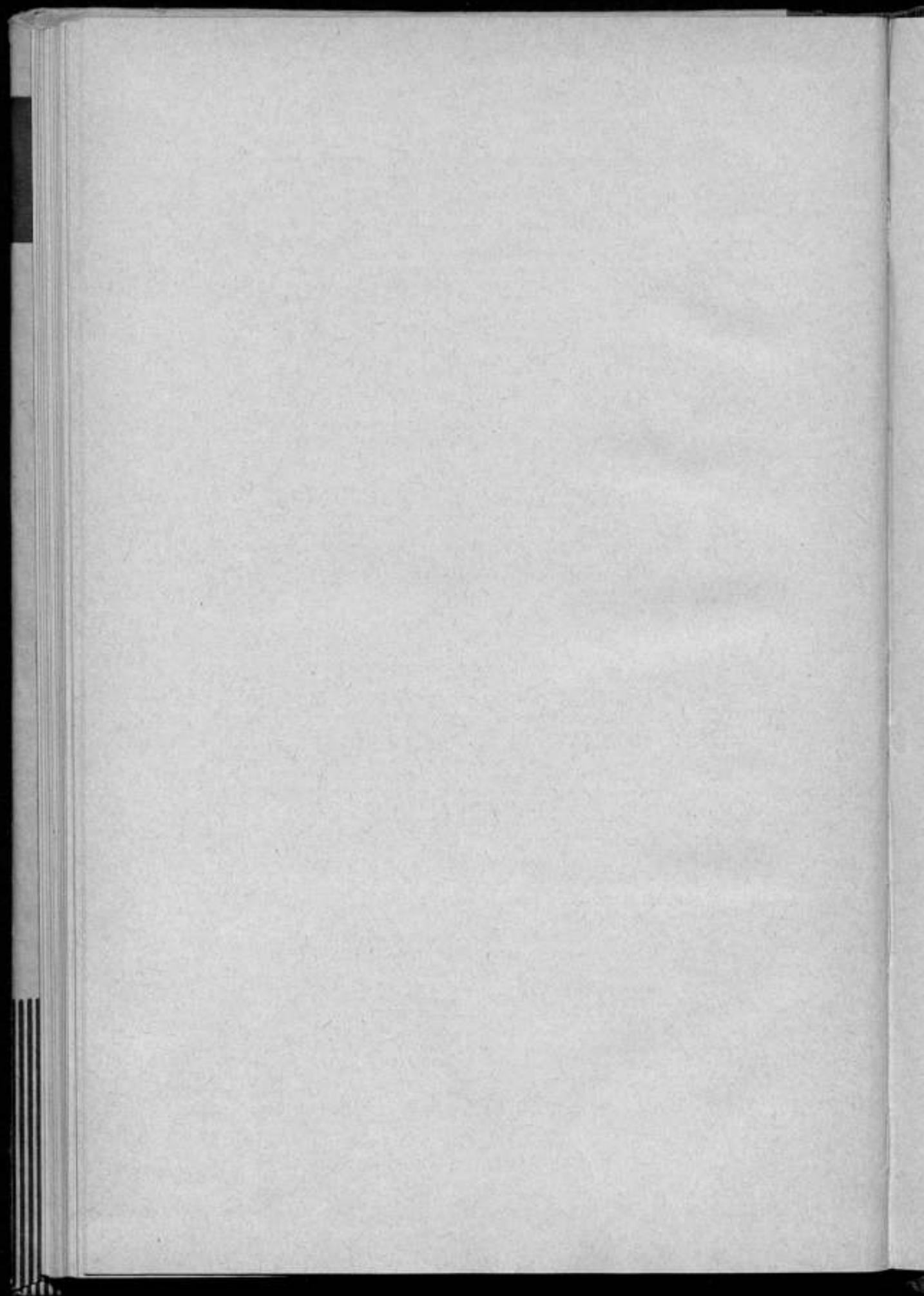
Анализатор газов и жидкостей, основанный на отрицательном оптико-акустическом эффекте

Д. О. Горелик

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 69—77.

Предложена новая принципиальная схема анализатора с замкнутой системой обмена радиационными потоками и выведено ее уравнение. Анализатор обеспечивает высокую чувствительность при измерении малых оптических плотностей.

Иллюстраций 5, библиографий 4.



УДК 546.49 : 66.067

Очистка ртути и методы ее контроля

Л. Н. Кузьменков

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 78—91.

Рассмотрены схема комплексной очистки, методика, оборудование и методы анализа ртути, предназначенной для метрологических измерений. Приведена характеристика трех образцов ртути, использованных для определения плотности.

Таблиц 1, иллюстраций 8, библиографий 24.

УДК 546.49 : 539.218.08

Абсолютное измерение плотности ртути

Л. Н. Кузьменков

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 92—108.

Рассмотрен новый абсолютный метод измерения плотности ртути. Приведены результаты исследования специального эталона объема в виде кварцевого куба с длиной ребра ~100 мк. Описано измерение углов, линейных размеров и шероховатостей граней куба. Даны методика и результаты определения плотности ртути трех отечественных месторождений.

Таблиц 7, иллюстраций 6, библиографий 11.

УДК 546.49 : 536.412

Исследование теплового расширения ртути в промежутке температур 15,0—25,0° С

Л. Н. Кузьменков

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 109—113.

Приведены результаты исследования теплового расширения ртути в интервале температур 15,0—25,0° С и экспериментальные данные о плотности воды и ртути, полученные пикнометрическим методом при температурах 15,0; 17,5; 20,0; 22,5; 25,0° С. Описана методика работы, а также дана формула, по которой плотность ртути при любой температуре в указанном интервале можно вычислить с относительной погрешностью 10^{-4} %.

Таблиц 2, иллюстраций 1.

УДК 531.756; 546.212

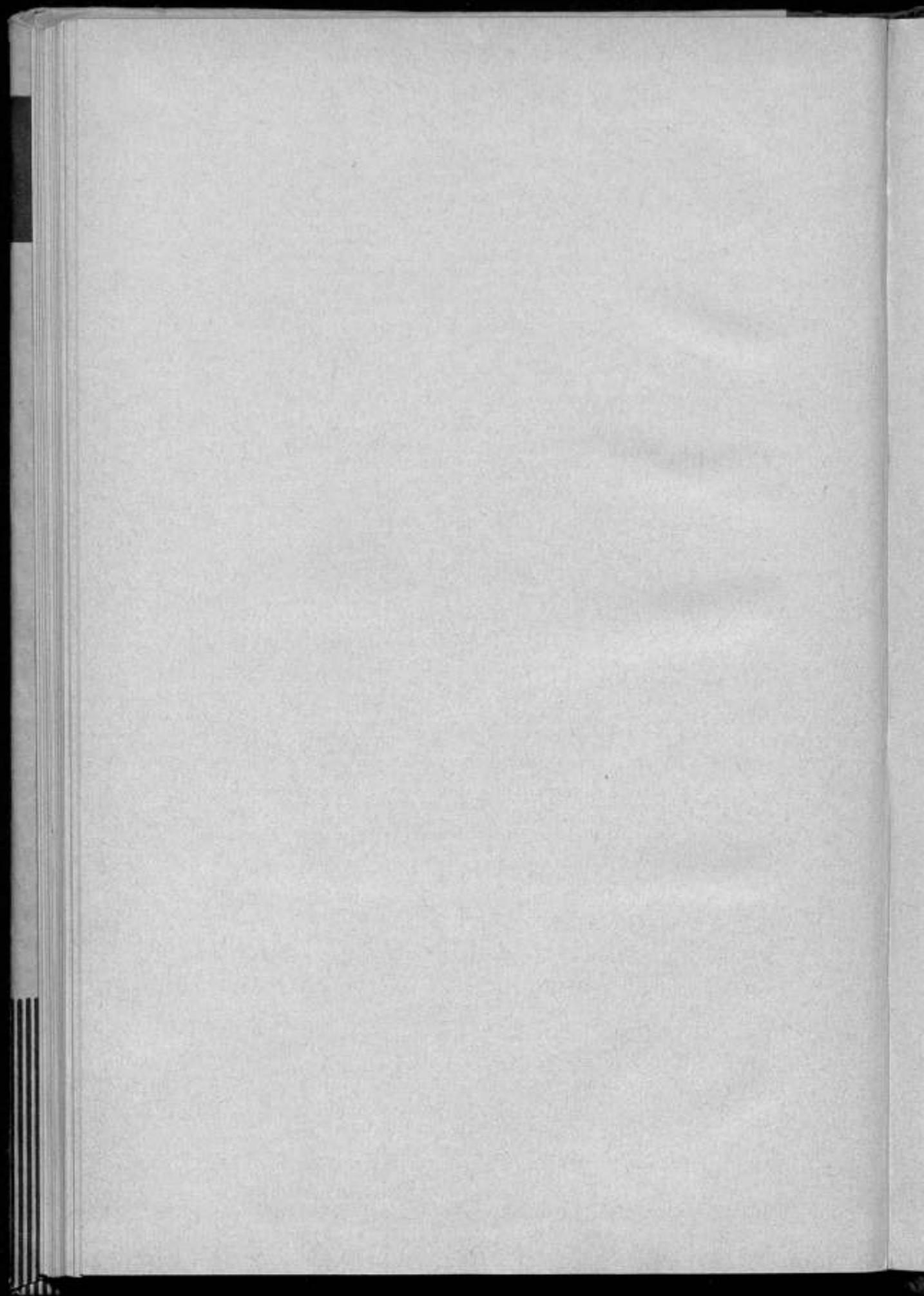
Исследование плотности воды, используемой для метрологических измерений

М. И. Кондратенко, Л. Н. Кузьменков

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 114—117.

Дан анализ измерений плотности воды. Предложен метод физико-химической подготовки воды, значения плотности которой могут быть применены для прецизионных измерений.

Библиографий 16.



УДК 539.218.08 : 678.84

Измерение плотности полиметилсилоксановых жидкостей в температурном диапазоне от -40 до $+60^\circ\text{C}$

М. И. Кондратенко, Л. Н. Кузьменков

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 118—122.

Описаны методика и результаты определения плотности полиметилсилоксановых жидкостей при температурах в диапазоне от -40 до $\pm 60^\circ\text{C}$. Приведены экспериментальные табличные данные плотности этих жидкостей. Таблиц 2, иллюстраций 3.

УДК 665.5 : 539.218

Температурные поправки плотности нефтепродуктов

Д. К. Коллеров, Е. С. Панова

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 133—138.

Исследованы температурные поправки плотности нефтепродуктов и определены общие зависимости их от физико-химических свойств. Изложены методы составления уточненных таблиц поправок.

Таблиц 3, иллюстраций 7, библиографий 7.

УДК 543.27.064

Определение степени чистоты газа и содержания в нем отдельных примесей

Л. И. Грязина, Д. К. Коллеров

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 139—153.

Рассматривается метод определения степени чистоты газа и содержания в нем отдельных примесей по разности давления насыщенных паров между начальной, средней и конечной порциями пробы газа и хроматограммам этих проб.

Иллюстраций 5, библиографий 5.

УДК 543.271.089.6 : 62

Применение метода низкочастотного титрования для градуировки и проверки промышленных газоанализаторов на малые концентрации сернистого ангидрида

М. Р. Бураков, Э. М. Малкова

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 154—157.

Описан метод низкочастотного титрования для определения малых концентраций сернистого ангидрида в газовых смесях.

Таблиц 1, иллюстраций 2, библиографий 2.

УДК 546.13 : 543.432.063

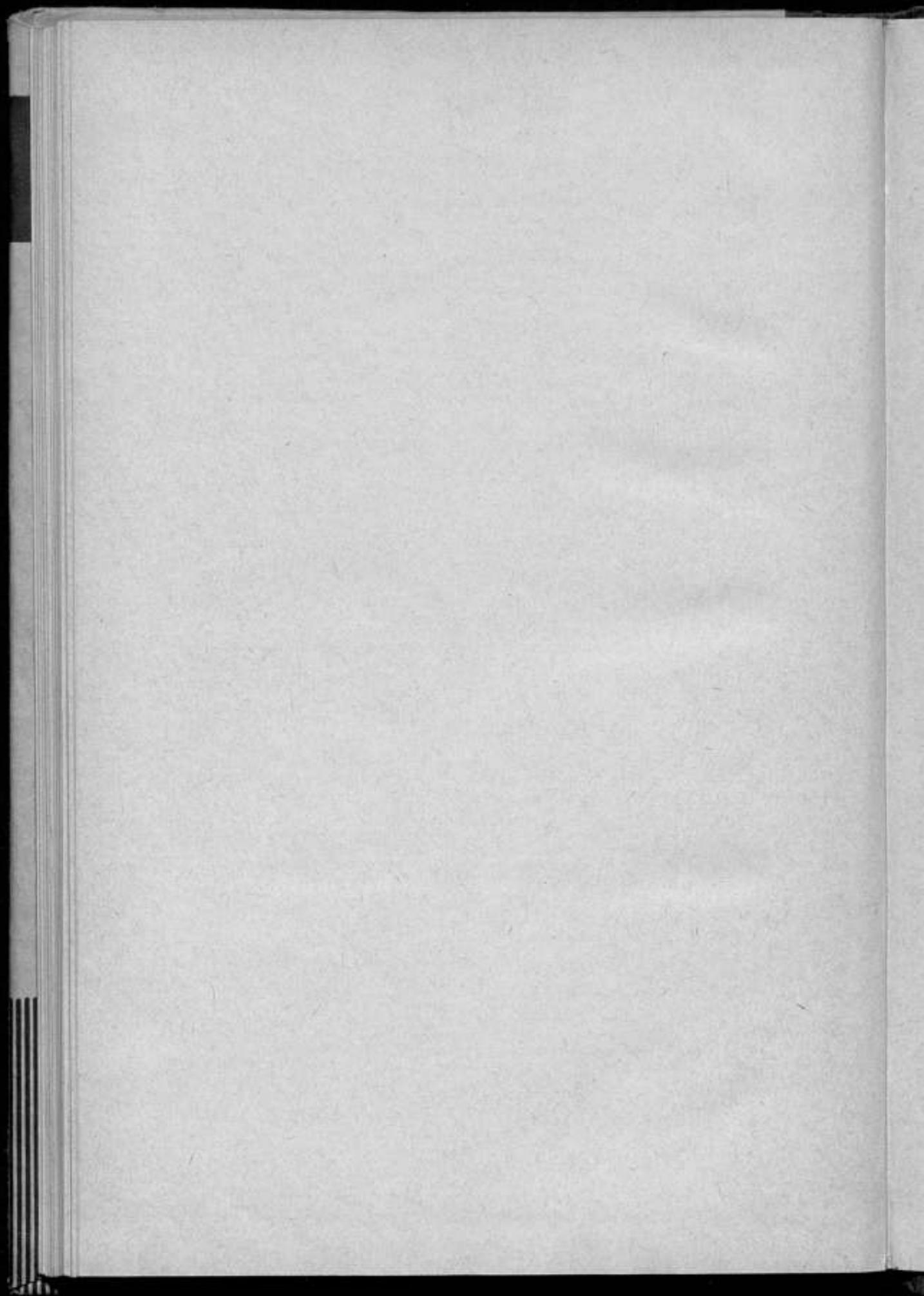
Фотоколориметрический метод определения малых концентраций хлора

Г. В. Пархоменко, Г. А. Теплоухова

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 158—164.

Приведены результаты исследования фотоколориметрического определения содержания хлора в концентрациях менее 0,01% в растворе с диметил-*n*-фенилендиаминном.

Таблиц 4, иллюстраций 2, библиографий 26.



УДК 543.422.05 : 546.77'.78'.81'.86'.

О влиянии химического состава проб на интенсивность спектральных линий некоторых элементов

Н. Ф. Абшидзе

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 165—172.

Приведены данные о влиянии типа химического соединения и его физико-химических свойств на интенсивность спектральных линий сурьмы, олова, висмута, молибдена и вольфрама.

Таблиц 4, иллюстраций 3, библиографий 2.

УДК 532.137 : 532.612

Влияние поверхностного натяжения на показания вискозиметра типа ВПЖ-2

Л. П. Степанов, И. А. Ступельская

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 173—177.

Рассмотрено влияние поверхностного натяжения жидкости на результаты измерения вязкости прибором ВПЖ-2 по ГОСТ 10028-62 и предложена формула для внесения соответствующей поправки.

Таблиц 2, иллюстраций 1, библиографий 4.

УДК 546.49 : 621.384.8

Определение изотопного состава ртути

Ю. М. Будеев, Н. П. Грудинкина, М. Г. Певзнер

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 178—180.

Кратко описана методика определения изотопного состава ртути на масс-спектрометре МИ-1305. Приведен изотопный состав образцов, проанализированных на приборе.

Таблиц 1, иллюстраций 1, библиографий 6.

УДК 546.48.02 : 543.51

Определение изотопного состава кадмия

Н. П. Грудинкина, М. Г. Певзнер

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 181—183.

Рассматривается методика определения изотопного состава кадмия на масс-спектрометре МИ-1305. Приведены данные нескольких образцов, проанализированных на этом приборе.

Таблиц 1, иллюстраций 1, библиографий 4.

УДК 546.682'.81.02 : 621.384.8

Определение изотопного состава олова и индия

Н. П. Грудинкина, Е. М. Левин, М. Г. Певзнер

Труды метрологических институтов СССР. Исследования в области физико-химических измерений, вып. 96 (156), 1968, стр. 184—186.

Описана методика определения изотопного состава олова и индия на масс-спектрометре МИ-1304. Приведены результаты анализа образцов на изотопный состав.

Таблиц 1, иллюстраций 1, библиографий 3.

тп.

3
3
5
64
75
179
185

4-т

Знак 1544

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

гр.	Строка	Напечатано	Следует читать
3	18-я снизу	серной кислоты	сульфата закиси ртути
3	16-я снизу	0,1 н.	0,01 н.
5	1-я снизу	моль/л.	моль/дм ³ .
64	15-я снизу	10 ⁻⁸	10 ⁸
75	4-я снизу, 5 ф-ла	exp ($k_{\text{ок}}^{\text{ок}}$)	exp ($-k_{\text{ок}}^{\text{ок}}$)
179	3-я снизу	²⁰³ Hg	²⁰² Hg
185	12-я сверху	1,8 а	1,8 ма

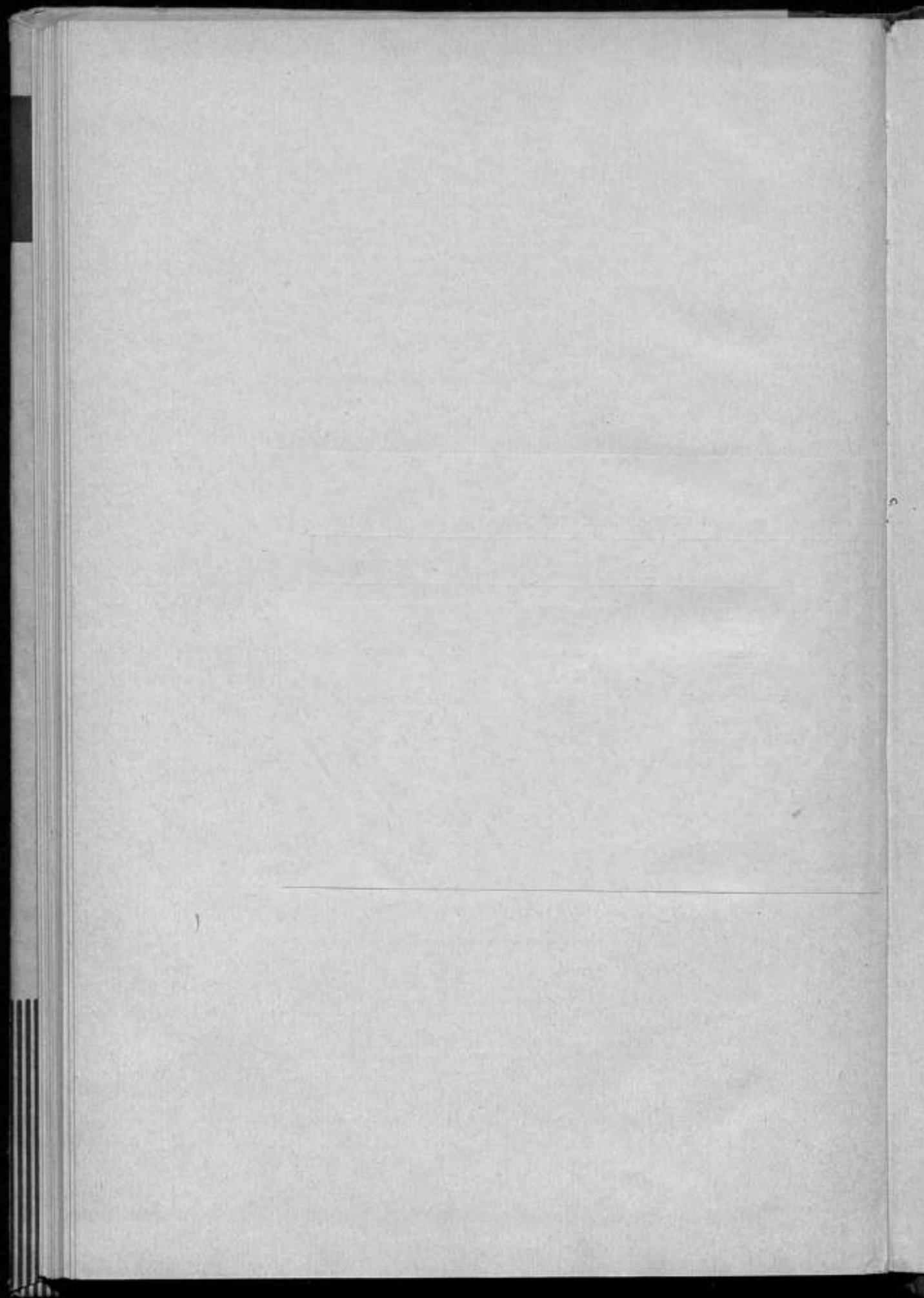
19/1 1968 г.

н.-изд. л. 16.4

каз 1544

Заказ 1544

рома
ИР



ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Труды метрологических институтов СССР

Выпуск 96 (156)

Редактор *Н. Н. Александрова*

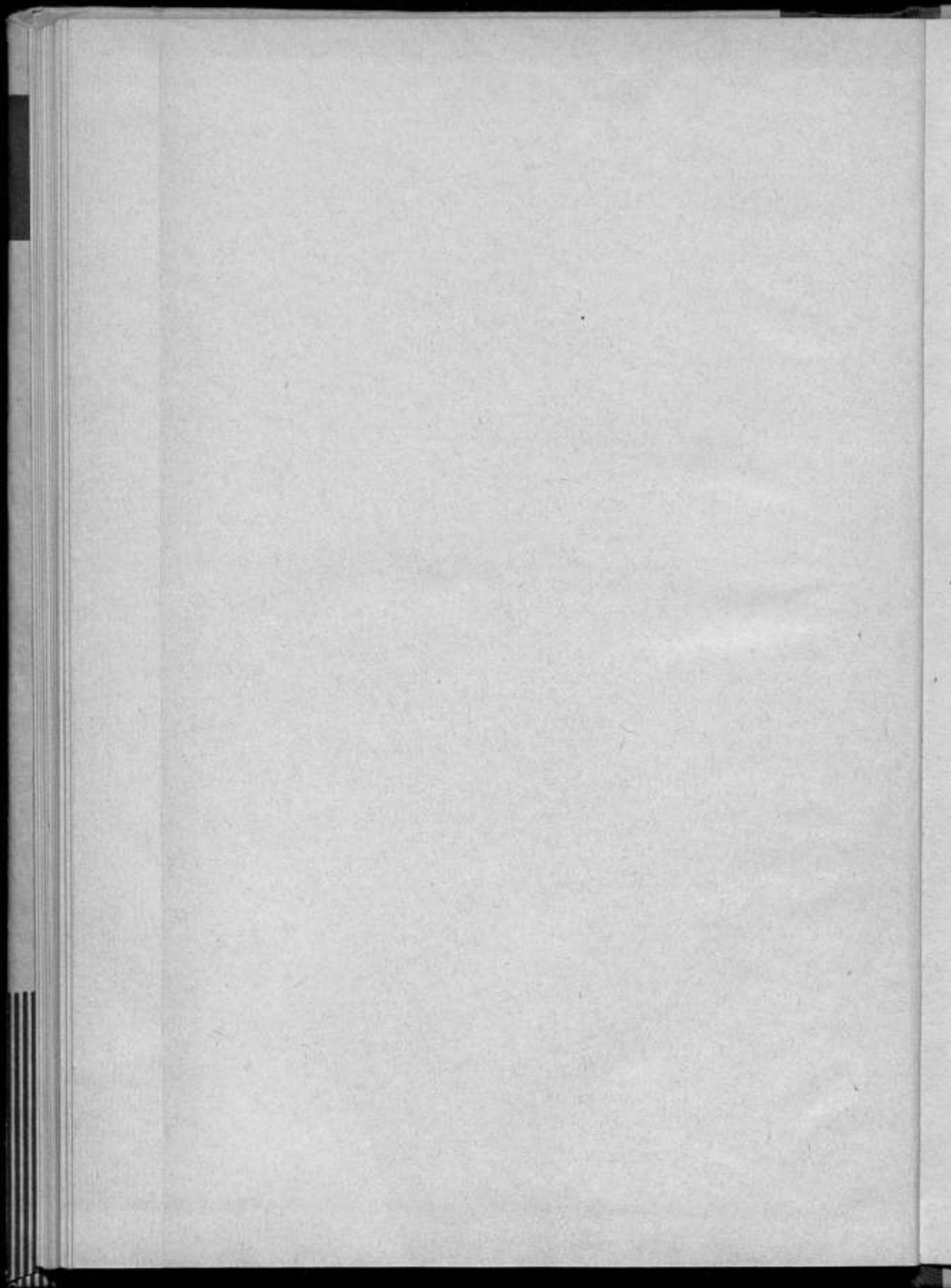
Техн. редактор *О. Г. Кроль*

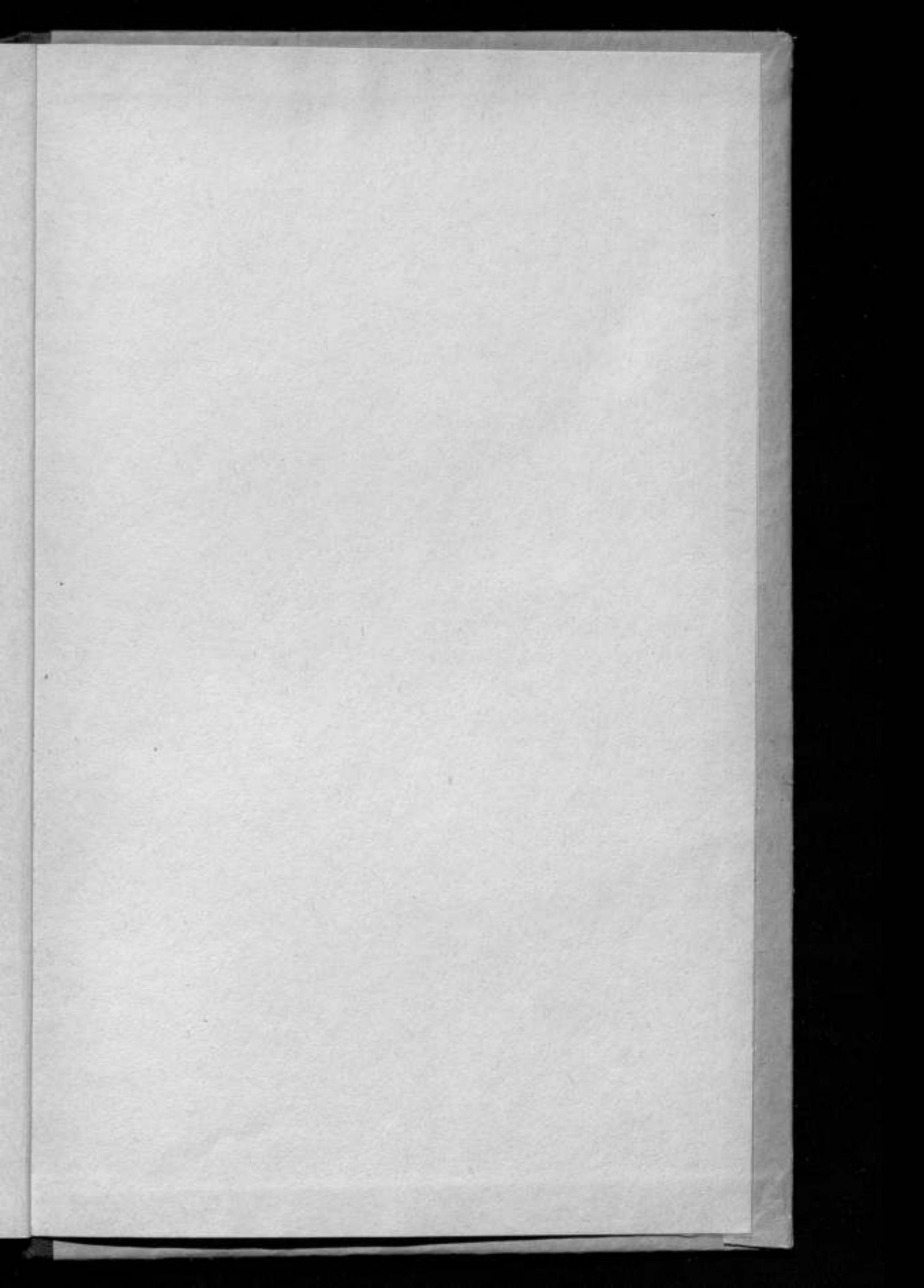
Корректор *Л. Н. Панина*

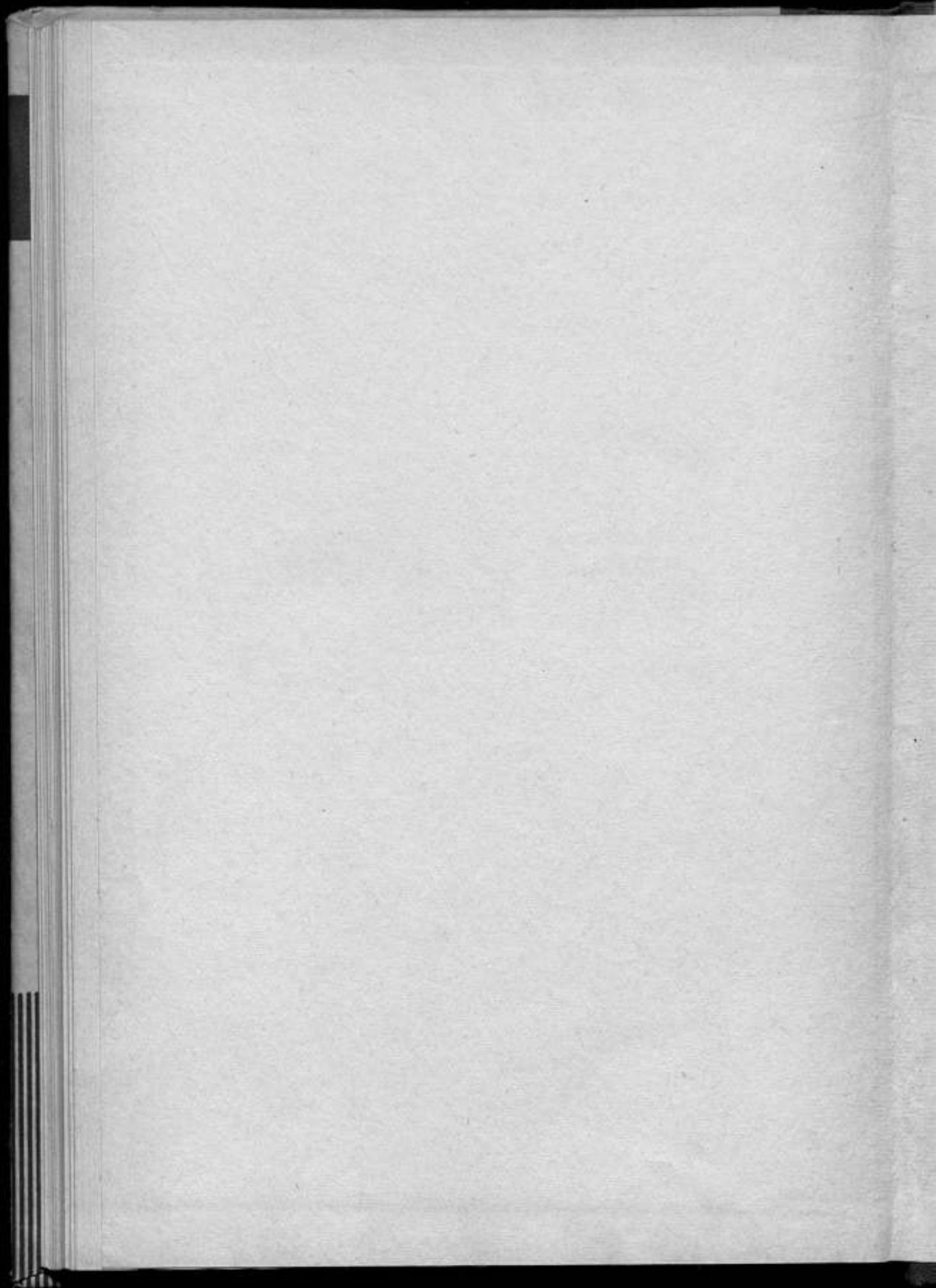
Сдано в набор 21/III 1967 г. Подписано в печать 19/1 1968 г.
Формат бумаги $70 \times 108^{2/32}$, печ. л. 12,5, прив. 17,12, уч.-изд. л. 16,4
М-12066. Тираж 2000 экз. Цена 1 р. 30 коп. Заказ 1544

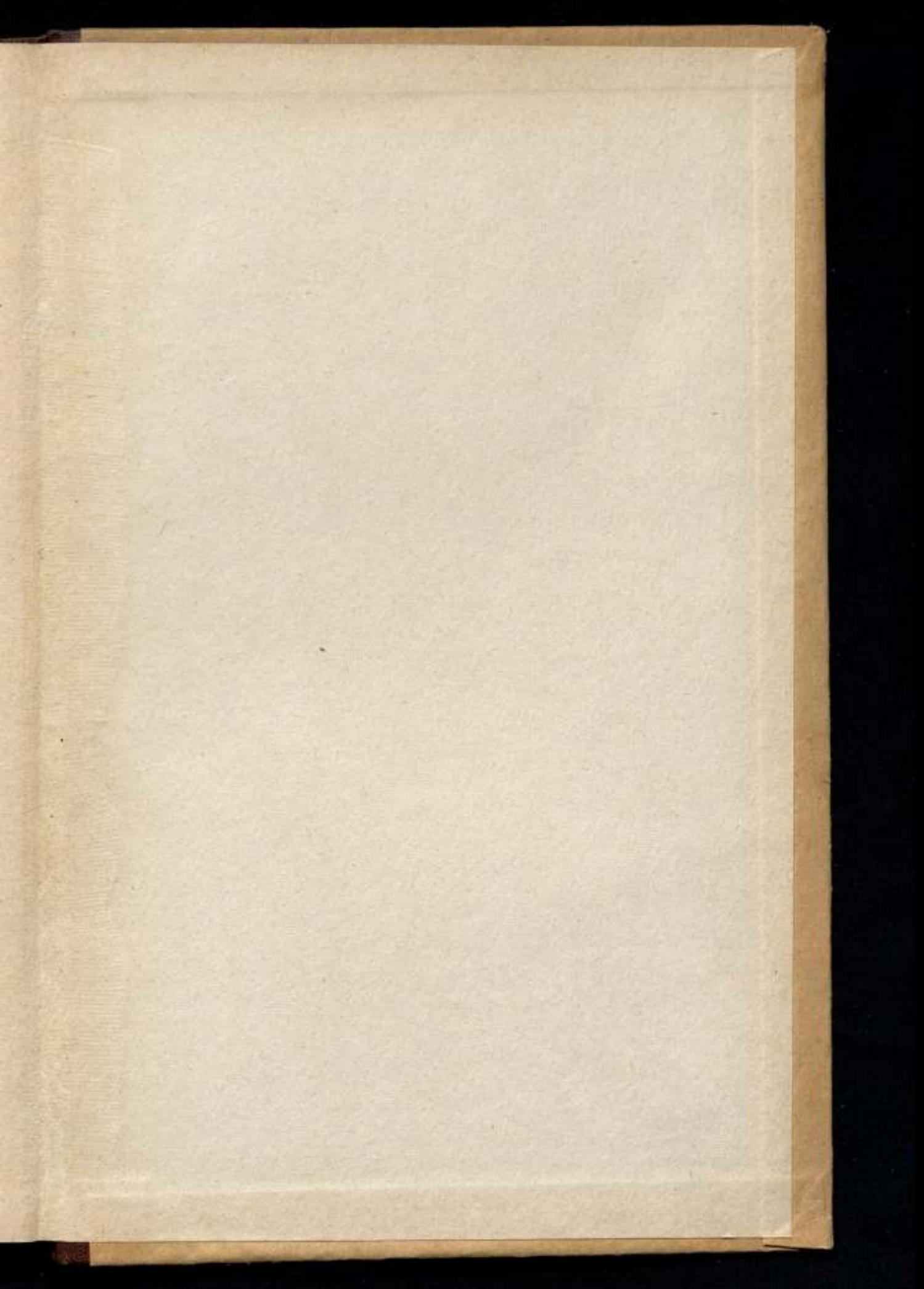
Издательство Стандартов
Москва, К-1, ул. Щусева, 4

Ленинградская типография № 6 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Ленинград, ул. Моисеенко, 10.









1 р. 30 к.