

A 12557 50

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK XI (34)

NR 12

GRUDZIEŃ 1955

Treść

	Str.		Str.
W. Kemula — Nowe metody analityczne w Polsce . . .	657	Z. Zagórski i S. Olszański — Zastosowanie analityczne elektronowego aparatu do regulowania czasu trwania kropli elektrody rtęciowej . . .	693
J. Świętosławska — Zastosowanie metod statystycznych do oceny wyników analizy chemicznej . . .	659	W. Kowalski i M. Szwanenfeld — Fotokolorymetryczne oznaczanie P_2O_5 w nawozach sztucznych w postaci molibdeniano-wanadano-fosforowego związku zespolonego . . .	698
J. Minczewski — O kadry dla nowoczesnej chemii analitycznej w Polsce . . .	665	Z. Margasiński i H. Rafałowska — Zastosowanie metody mikrokrytalograficznej do wykrywania niektórych pochodnych kwasu nikotynowego w środkach leczniczych . . .	700
Z. Łada — Polska chemia analityczna w latach 1945 — 55 w cyfrach . . .	669	L. Polaczek i W. Dmowska — Oznaczanie octanu <i>dl</i> -alfa-tokoferolu i jego zanieczyszczeń w syntetycznym preparacie czystym i technicznym . . .	702
B. Bobrański — Nowsze osiągnięcia w dziedzinie ilościowej analizy elementarnej związków organicznych . . .	670	B. Łucka i H. Taborska — Oznaczanie niektórych środków leczniczych metodą bromowania w bezwodnym kwasie octowym . . .	706
T. Lipiec — Zastosowanie odczynników organicznych do wytrącania osadów analitycznych na drodze pośredniej (w roztworach jednorodnych) . . .	675	K. Kalinowski — Kulometryczne oznaczanie pantokainy za pomocą elektrochemicznego utleniania bromem . . .	710
F. Kacprzak i Z. Olszewski — Chromatografia bibułowa w zastosowaniu do analizy barwników . . .	677	KRONIKA . . .	712
W. Kemula, W. Brachaczek i A. Hulanicki — Spektrograficzna metoda analizy roztworów, Cz. I . . .	679	Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ . . .	714
W. Klimecki — Kontrola prawidłowości analiz spektrograficznych . . .	683	GŁOSY CZYTELNIKÓW . . .	714
J. Downarowicz i A. Małecki — Analiza spektrograficzna czystego ołowiu . . .	687		
J. Czakow i T. Pukas — Spektrograficzne oznaczanie fluoru w karbidzie . . .	691		

PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA NAUKOWO
TECHNICZNEGO INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

Б. Кемуля — Новые аналитические методы в Польше	657	New Analytical Methods in Poland — by W. Kemula	65
Я. Свентославская — Применение статистических методов к оценке результатов химического анализа	659	Application of Statistical Methods for Evaluation of Results of Chemical Analysis — by J. Świętosławska	65
Г. Минчевский — По вопросу кадров в современной аналитической химии в Польше	665	The Problem of Staff for Modern Analytical Chemistry in Poland — by J. Minczewski	66
С. Лада — Обзор польской аналитической химии в числах в периоде от 1945 до 1955 года	669	Polish Analytical Chemistry in 1945 — 1955 in Numbers — by Z. Łada	66
Б. Бобрятский — Новейшие достижения в области количественного элементарного анализа органических соединений	670	New Attainments in the Field of Quantitative Elementary Analysis of Organic Compounds — by B. Bobrański	67
Т. Липец — Применение органических осадков посредством путем (в однородной среде)	675	Application of Organic Reagents for Indirect Obtaining Analytical Precipitates (in Homogenous Solutions) — by T. Lipiec	67
Ф. Кацпшак и З. Ольшевский — Применение бумажной хроматографии к анализу красителей	677	Application of Paper Chromatography in Dyes Analysis — by F. Kacprzak and Z. Olszewski	67
В. Кемуля, В. Брачачек и А. Хулянский — Спектрографический метод анализа растворов, ч. 1	679	Spectrographic Method of Analysis of Solutions, Part I — by W. Kemula, W. Brachaczek, and A. Hulanicki	67
В. Климецкий — Контроль правильности спектрографических анализов	683	The Control of Correctness of Spectrographic Analyses — by W. Klimecki	68
Я. Довнарвич и В. Малецкий — Спектрографический анализ чистого свинца	687	Spectrographic Analysis of Pure Lead — by J. Downarowicz and W. Małeckie	68
Ю. Чаков и Т. Пукас — Спектрографическое определение фтора в карбиде	691	Determination of Fluorine in Carbide — by J. Czarkow and T. Pukas	69
З. Загурский и С. Ольшанский — Аналитическое применение электронного аппарата для регулирования продолжительности жизни капли ртутного электрода	693	Analytical Application of Electronic Apparatus for Mercury Drop Control — by Z. Zagórski and S. Olszański	69
В. Ковальский и М. Шваненфельд — Фотоколориметрическое определение P_2O_5 в искусственных удобрениях в виде молибден-ванадий-фосфорного комплексного соединения	698	Photocolorimetric Determination of P_2O_5 in Fertilisers as a Molybdenum-Vanadium-Phosphoric Complex Compound — by W. Kowalski and M. Szwanenfeld	69
З. Маргасинский и Г. Рафаловская — Применение микрокристаллографического метода к обнаружению некоторых производных никотиновой кислоты в лечебных средствах	700	Application of the Microcrystallographic Method for Detection of Nicotinic Acid in Pharmaceuticals — by Z. Margasiński and H. Rafałowska	70
Л. Полячек и В. Дмоская — Определение d,l - α -токоферола и примесей в синтетическом чистом и техническом препарате	702	Determination of d,l - α -Tocopherol and Its Admixtures in Synthetic Pure and Technical Products — by L. Polaczek and W. Dmowska	70
Б. Луцкая и Е. Таборская — Определение некоторых лечебных средств по методу бромирования в безводной уксусной кислоте	706	Determination of Some Pharmaceuticals by the Method of Brominating in Anhydrous Acetic Acid — by B. Łucka and H. Taborska	70
К. Калиновский — Кулометрическое определение пантокоина при помощи электрохимического окисления бромом	710	Coulometric Determination of Pantocaine by Using Electrochemical Oxydation with Bromine — by K. Kalinowski	71
ХРОНИКА	712	CHRONICLE	71
ИЗ НОВЫХ КНИГ	714	BOOK REVIEW	71
ПОЧТОВЫЙ ЯЩИК	714	LETTERS TO THE EDITOR	71
БИБЛИОГРАФИЯ		BIBLIOGRAPHY	

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA
INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

Komitet Redakcyjny: mgr Karol Akerman, mgr inż. Marian Axt, mgr inż. Tadeusz Borucki, prof. dr Stanisław Bretsznajder, mgr inż. Maria Głowacka, mgr inż. Stanisław Miernik, mgr inż. Bolesław Szatański, prof. dr Wojciech Świętosławski, prof. dr Tadeusz Urbański, mgr inż. Wacław Zieliński

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 6.85.84. Redaktor Naczelny mgr inż. F. Wajngot
Administracja. Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 6.74.61.

Prenumerata roczna 108— zł, $\frac{1}{2}$ roczna 54— zł.

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze

Zamówienia i przedpłaty na prenumeratę czasopism technicznych NOT, poczynawszy od 1 maja 1953 r., przyjmowane są w nowych terminach: od dnia 11 każdego miesiąca do dnia 10 następnego miesiąca — na najbliższy okres kalendarzowy.

Na okresy miesięczne — co miesiąc.

Na okresy kwartalne odpowiednio do dnia 10-go m-ca grudnia, marca, czerwca i września.

Na okresy półroczne — do dnia 10-go m-ca grudnia i czerwca.

Na okres roczny — do dnia 10-go m-ca grudnia.

Dotyczy to przyjmowania prenumeraty przez urzędy pocztowe i listonoszy.

CENA OGŁOSZEŃ. Cała strona 1.500.— zł, $\frac{1}{2}$ strony 900.— zł, $\frac{1}{4}$ strony 600.— zł, $\frac{1}{8}$ strony 300.— zł

Nakład 2 950 egz. Papier. druk. sat. kl. V, 60 g, 86×122.

Oddano do składania 17.10.55. Podpisano do druku 5.12.55.

Druk ukończono 9.12.55 Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 1379c/55. B-6-125362.

Nowe metody analityczne w Polsce

W. Kemula

543/545(438)

Nowoczesny przemysł zarówno chemiczny, jak i inne np. metalurgiczny, opiera się na dokładnej kontroli wszystkich etapów produkcji. Kontrolę tę zwykle sprawują laboratoria analityczne.

One jedynie mogą przeprowadzić należycie tę kontrolę. Zbędne wydaje się uzasadnienie znaczenia gospodarczego kontroli w ogóle, a szczególnie w gospodarce socjalistycznej.

Obserwujemy obecnie szybkie rozszerzanie się tematyki nowoczesnego przemysłu chemicznego, związanej ze wzrostem technicznego znaczenia niektórych rzadszych pierwiastków, np. germanu, skandu, indu, galu itp. lub innych, zwanych często „śladowymi” lub „mikroelementami”. Tym ostatnim szczególnie duże znaczenie przypisuje się obecnie np. w rolnictwie.

Badania ostatnich lat wykazały, że obecność małych ilości domieszek w pewnych stopach w bardzo dużym stopniu wpływa na ich przydatność w praktyce.

Tak samo ślady innych substancji powodują aktywność katalizatorów lub tę aktywność niszczą itd.

Przytoczone przykłady odnoszą się do przemysłu nieorganicznego.

Do wyjaśnienia roli domieszek przyczynił się postęp teorii techniki metod analitycznych, które przede wszystkim w coraz większym stopniu opierają się na metodach fizycznych i fizykochemicznych.

Analogiczny rozwój metodyki analitycznej obserwujemy w dziedzinie przemysłu organicznego.

Konieczność dokładnego oznaczania składu niejednokrotnie bardzo złożonych surowców naturalnych bez niszczenia poszczególnych substancji wchodzących w skład analizowanej mieszaniny, oznaczania minimalnych ilości silnie działających substancji w środkach farmaceutycznych lub owado i grzybobójczych itp. zmusza do opracowywania bardzo czułych i pewnych metod analitycznych, niejednokrotnie zupełnie niepodobnych do stosowanych do niedawna.

Oparte są one zwykle na stosowaniu nowoczesnej aparatury, niekiedy drogiej, bardzo często importowanej.

Oprócz znaczenia wzrostu doskonałości metod analizy chemicznej do celów przemysłowych wzrasta również rola chemii analitycznej w badaniach naukowych, które — jak zwykle — rozwijają się równolegle, często wyprzedzając i umożliwiając rozwój techniki.

Rozwój nowych metod analitycznych jest niemożliwy bez kadr pracowników potrzebnych do obsługi skomplikowanej i drogiej aparatury.

Pod tym względem daje się u nas zauważyć brak koordynacji wysiłków między odnośnymi komórkami w Ministerstwie Szkolnictwa Wyższego i w zainteresowanych resortach.

Zaopatrzenie wyższych uczelni w nowoczesną aparaturę badawczą przeznaczoną do szkolenia studentów w najnowszych metodach jest więc np. zupełnie niewystarczające. Zresztą na ogół nie jest ono programami przewidziane. Szkolenie w nowoczesnych technikach odbywać się więc musi na aparatach przeznaczonych do prac badawczych przeważnie jako praca dyplomowa. Ponieważ takich aparatów jest niewiele, siłą rzeczy mała jest również liczba specjalistów obeznanych z możliwościami, które dają nowoczesne urządzenia służące do celów analitycznych.

Oprócz braków aparaturowych są i inne trudności. Na analityków nadają się przede wszystkim ci, którzy obok dużej pracowitości, dużej i obszernej wiedzy mają zamiłowanie do dokładnej pracy i nie zrażają się napotykanymi trudnościami, a takich ludzi jest mało.

Jakie są obecnie ogólne tendencje w dziedzinie instrumentalnych metod analizy, jak niektórzy nazywają fizykochemiczne metody badania?

Powszechnie zanotować należy dążenie do budowy wszelkiego typu aparatów, które działałyby automatycznie i obiektywnie, oddając wyniki w postaci zapisanych fotograficznie lub mechanicznie rejestrów. W ten sposób powstają nowe modele samopiszących spektrofotometrów, polarografów, potencjometrów, konduktometrów, pH-metrów, titrimetrów, wolumentrów, densimetrów, manometrów, viskozymetrów, automatów do mierzenia momentu dipolowego itd. Wszędzie do budowy tych aparatów stosuje się najnowsze aparaty elektroniczne: wzmacniacze, liczniki dekadowe i Geigera-Müllera, fotokomórki, fotopowielacze, przekaźniki itp. Trzeba bezstronnie stwierdzić, że uzyskane wyniki są rewelacyjne: czas wykonania analizy zmniejsza się wielokrotnie, co często jest niezbędne tam, gdzie procesy technologiczne przebiegają bardzo szybko np. w metalurgii.

Do celów przemysłowej analizy buduje się obecnie przeróżne automatycznie rejestrujące analizatory poszczególnych składników (np. w mieszaninie gazów) oparte na pochłanianiu promieniowania nadfioletowego, widzialnego i podczerwonego, na zmianie refrakcji itp.

Szczególnie bujnie rozwija się technika elektronowa i sygnalizacyjna w związku z rozwojem badań atomowych. Do tych celów opracowane zostały radioaktywności, które z wielką precyzją podają obecność i natężenie różnego rodzaju promieniowania.

Doświadczenie wykazuje, że drogie aparaty stosowane do celów analitycznych szybko się amortyzują, gdyż znacznie maleje liczba pracowników potrzebnych do wykonywania tych analiz. Szybkość otrzymanych wyników jest niekiedy bardzo duża. Zastosowanie kwantometrów do analizy spektralnej pozwala np. otrzymać wyniki nieomal natychmiast po ukończeniu wzbudzania analizowanej próbki.

Biorąc pod uwagę zalety automatycznych aparatów analitycznych wydaje się, że słuszne byłoby w najbliższym czasie zrobić u nas duży wysiłek i zorganizować pracownię prototypów nowoczesnych aparatów do celów chemicznych oraz wszelkiego typu potrzebnych aparatów rejestracyjnych. Usprawniają one pracę, pozwalają otrzymać wyniki zarejestrowane w sposób ciągły, co jest niezwykle ważne zarówno w badaniach naukowych, jak też w przemyśle. W ostatnim przypadku pozwalają wyniki te bowiem obiektywnie ustalić, czy w procesie produkcyjnym były czasowe odchylenia od norm i w jakim one szły kierunku.

Obecnie rozporządzamy małą ilością aparatów rejestrujących procesy w sposób ciągły (za wyjątkiem analizatorów przemysłowych stanowiących normalne wyposażenie fabryczne), gdyż są one bardzo drogie i trudno dostępne.

Zastanówmy się teraz nad tym jakie nowe metody analityczne cieszą się obecnie powszechnym uznaniem lub które niewątpliwie to uznanie zdobędą?

Zanim na to pytanie postaram się odpowiedzieć, pragnę zaznaczyć że wszystkie nowe i najnowsze metody nie zwalniają do gruntownego kształcenia chemików w metodach klasycznych. Coraz częściej bowiem obecnie stosuje się metody kombinowane, polegające na wstępnym „klasycznym” odzieleniu od całości pewnej grupy związków lub pierwiastków, które następnie analizuje się przy pomocy nowych metod.

Również należy podkreślić, że metody instrumentalne nie są uniwersalne. Nadają się one i opłacają raczej wtedy, gdy stosowane są do seryjnych oznaczeń, ale w tym przypadku są nie zastąpione.

Do każdego rodzaju analiz należy dobrać odpowiednią metodę. Można zauważyć w naszych laboratoriach, szczególnie niewystarczająco zaopatrzonych w aparaturę, nieprawidłową dążność do wykonywania różnego typu analiz wyłącznie jedną



metodą, np. spektrograficzną, polarograficzną, kolorymetryczną itp. zależnie od posiadanej aparatury.

Jeżeli różnymi metodami można otrzymać wyniki równocześnie, należy oczywiście obrać metodę najprostszą, gdyż jest ona zwykle najszybsza i najtańsza.

Wskazane byłoby, aby nowo utworzona przy Komitecie Nauk Chemicznych PAN Komisja Analityczna zajęła się sprawą najkorzystniejszych metod analitycznych dla potrzeb przemysłu, jako doradca w sprawach analiz seryjnych.

Zróbmy teraz krótki przegląd stosowanych u nas obecnie metod analitycznych.

Z metod optycznych emisyjnych od dawna cieszą się uznaniem praktyków metody: spektralna i fotometrii płomieniowej. Znajomość tych metod jest dość duża, gdyż mamy w Polsce sporo spektrografów i fotometrów płomieniowych.

Oddają one codziennie bardzo duże usługi w pracowniach naukowych i w przemyśle. Za mało jednak ukazuje się u nas prac oryginalnych z tej dziedziny, jeżeli wziąć pod uwagę znaczną liczbę użytkowników tych metod.

Coraz większe zastosowanie w dziedzinie spektralnej analizy uzyskują spektrografy zaopatrzone w kwantometry. O ile mi wiadomo metoda ta nie jest u nas stosowana. Może ona mieć duże znaczenie w metalurgii.

Ostatnio bujnie rozwijają się metody optyczne oparte na absorpcji promieniowania. Dużą wziętość ma u nas kolorymetria. Oddaje ona duże usługi w laboratoriach i posługuje się stosunkowo prostą i niedrogą aparaturą. O wiele rzadziej spotykamy spektrofotometrię na zakres od 2000 do 10000 Å oraz na podczerwień. Te aparaty są stanowczo za mało u nas rozpowszechnione. Są to aparaty drogie. Sprowadzanie ich do niedawna było bardzo utrudnione. Należy jednak jak najszybciej uzupełnić te braki, ponieważ w tej dziedzinie osiągnięcia metod absorpcyjnych w zastosowaniu do celów analitycznych są bardzo duże. Istnieją perspektywy ich rozwoju i dalszego pożytecznego stosowania.

Prawie wcale nie stosuje się u nas w praktyce analitycznej badań rentgenowskich. Należałoby tę metodykę znacznie rozwinąć, ponieważ wszędzie rozwija się ona szybko i pozwala w wielu przypadkach na otrzymanie szybkich i pewnych wyników analitycznych, których nie można otrzymać na innej drodze.

Z metod elektrochemicznych, obok klasycznych metod osadzania oraz wstępnego usuwania niektórych składników przez elektrolizę przy stałym potencjale, powszechnie stosuje się obecnie na wielką skalę potencjometrię, konduktometrię, pH-metrię, mikrokulometrię, amperometrię i polarografię. Coraz więcej ukazuje się prac z dziedziny voltametrii przy stałym natężeniu prądu tzw. chronopotencjometrii.

U nas te metody nie mają jeszcze należnego im stosowania, ale i one wchodzą coraz bardziej w użycie w pracowniach naukowych i przemysłowych.

Z metod elektrochemicznych szczególnie polarografia nadaje się do oznaczania wielu metali oraz związków organicznych. W tej dziedzinie jest stosowana na zbyt małą skalę u nas.

Z innych metod zanotować należy ciekawą ale u nas prawie nie stosowaną termografię. Wartościowe wyniki można otrzymać stosując ją do badania różnych surowców szczególnie w połączeniu z innymi metodami.

W związku z planowanym obecnie rozwojem badań atomowych w Polsce należy zawczasu zorganizować budowę aparatury do pomiaru natężeń różnego rodzaju promieniowania oraz przygotować kadry do badań metodami ultramikroanalitycznymi.

Wartościowe wyniki otrzymano u nas przez zastosowanie płyt jądrowych do badania promieniotwórczości minerałów. Tą metodą wykryto i oszacowano zawartość niektórych pierwiastków promieniotwórczych w krajowych minerałach.

Pomiary magnetycznej przenikliwości substancji doprowadziły nie tylko do ciekawych wyników w chemii teoretycznej, lecz również zostały wykorzystane do ciągłego oznaczania w mieszaninach gazowych np. paramagnetycznego tlenu.

Osobny rozdział badań stanowi konieczność ilościowego rozdzielania substancji z mieszaniny. Tutaj jest do zanotowania wiele metod opartych na prawie podziału i na różnej zdolności

adsorpcji różnych substancji na adsorbentach. W odróżnieniu od opisanych metod instrumentalnych, które są drogie, metody oparte na prawie podziału i adsorpcji są o wiele tańsze. Do nich należy coraz więcej rozpowszechniająca się w chemii analitycznej metoda chromatograficzna: bibułowa i kolumnowa.

Chromatografia podziałowa na bibule w wielu przypadkach daje nieocenione usługi w analizie chemicznej. Jest ona bardzo prosta i łatwa, wymaga jednak doświadczenia analitycznego.

Zanotować można coraz liczniejsze próby wykorzystania wymieniaczy jonowych w kolumnach chromatograficznych do rozdzielania na nich mieszanin substancji. Często stosuje się wymieniacze do rozdzielania mieszanin jonów zamiast dotąd stosowanych klasycznych metod strącania. Zastosowanie tych metod znacznie obniża koszty analiz w laboratoriach przemysłowych i należy je możliwie szybko wprowadzić i u nas.

Doświadczenie w tej dziedzinie będzie szczególnie cenne, gdy zajdzie potrzeba rozdzielania produktów rozpadu radioaktywnego paliwa atomowego w stosie atomowym.

Przytoczone przykłady nie wyczerpują całości opisu metod i kierunków rozwoju chemii analitycznej. Nowe odkrycia w dziedzinie fizyki i chemii są szybko wykorzystywane w analizie chemicznej.

Warto sobie przypomnieć, że środki, którymi rozporządzała chemia analityczna przed 50 laty, były bardzo małe. Np. analiza związków organicznych polegała nieomal jedynie na analizie elementarnej otrzymanych w czystym stanie związków organicznych, a rozdzielanie tych substancji polegało prawie wyłącznie na krystalizacji lub destylacji. Dużego znaczenia nabiera ostatnio analiza funkcyjna związków organicznych, której poświęca się u nas za mało uwagi. Dziś dysponujemy udoskonalonymi metodami rozdzielania substancji, możliwościami badania ich stałych fizykochemicznych itp.

Należy podkreślić, że ostatnio zapoczątkowany został u nas w analizie chemicznej bardzo potrzebny matematyczno-statystyczny kierunek opracowywania otrzymanych wyników. Perspektywy tego kierunku badań są bardzo dobre i badania te należy usilnie popierać.

Szczególnie cenne usługi oddaje w analizie mieszanin związków organicznych zastosowanie spektrografu masowego. Spektrografy masowe są produkowane obecnie fabrycznie w wielu krajach. Do przeprowadzenia analizy potrzebna jest minimalna ilość substancji.

Wyniki otrzymane pozwalają na łatwe i bardzo dokładne oznaczanie mas cząsteczek badanych. Niezbędne wydaje się nabycie i budowa spektrografów w Polsce.

Kończąc przegląd nowoczesnych metod analitycznych należy zauważyć, że wieloletnie zaniedbanie w dziedzinie popierania rozwoju chemii analitycznej w Polsce wydaje się szczęśliwie dobiegać końca. Świadczy o tym utworzenie Komisji Analitycznej PAN. Powinna ona zebrać materiały, które posłużą do usprawnienia i skoordynowania pracy licznych placówek prowadzących badania w dziedzinie analizy chemicznej.

Wysoki poziom chemii analitycznej nie tylko jest warunkiem należytej kontroli jakości produkcji przemysłowej; pozwala on na lepsze prowadzenie badań naukowych w wielu dziedzinach, wykrywanie ważnych surowców występujących w małych ilościach, pomoc w badaniu gleby dla rolnictwa itd.

Uzyskanie wysokiego poziomu chemii analitycznej będzie możliwe, jeżeli zorganizowana będzie na wielką skalę pomoc w opanowaniu specjalnych nowych metod analizy przez chemików na specjalnych kursach szkoleniowych. Należy zdać sobie sprawę, że nowoczesne metody analityczne wymagają dużej wiedzy i gruntownego długiego przygotowania i dawno przestały być „wiedzą kucharską”. Ale i to nie wystarczy, jeżeli laboratoria nie będą wyposażone w dostateczną ilość nowoczesnego sprzętu laboratoryjnego.

Wydaje się, że nadszedł również czas rozpoczęcia wydawania czasopisma dla publikowania prac analitycznych, czasopisma, które zawierałoby publikacje przeglądowe na temat najnowszych światowych osiągnięć w dziedzinie analizy chemicznej oraz byłoby pośrednikiem, doradcą i koordynatorem zgodnego wysiłku analityków polskich.

Wszystkie zakłady podległe Centralnym Zarządom Przemysłu Farmaceutycznego, Farb i Lakierów, Przemysłu Gumowego (prócz Dębicy) i Tworzyw Sztucznych wykonały zadania planu 6-letniego przed terminem.

Zastosowanie metod statystycznych do oceny wyników analizy chemicznej

J. Świętosławska

519.2:543/545

Zakład Fizyki Technicznej IChO Warszawa

1. Wstęp

1.1. Podnoszenie jakości produkcji, hasło zawsze aktualne, to nie tylko opracowywanie nowych ulepszonych metod produkcji, to nie tylko sumienne, uczciwe i rozumne wykonywanie pracy na każdym stanowisku, lecz również postawienie na najwyższym poziomie kontroli produkcji w jej biegu i ocena analityczna produktu końcowego po jej zakończeniu.

Osiągnięcie najwyższego poziomu kontroli produkcji jest połączone z koniecznością wykonywania ogromnej pracy na wielo-
polach. Należą do niej:

- Dobór odpowiednich dla każdego celu metod analitycznych, którymi mogą być również metody analityczne chemii klasycznej, jak i w pewnych przypadkach niezastąpione metody fizykochemiczne i fizyczne;
- Zapewnienie produkcji niezbędnej aparatury w kraju bądź importu tejże aparatury z zagranicy;
- Staranne wyszkolenie personelu obsługującego.

Spełnienie podanych warunków to jeszcze mało. Najstaranniejsze wykonanie pomiarów analitycznych za pomocą doskonałej aparatury daje pewien wynik. Świadome wyzyskanie tego wyniku nie jest rzeczą tak prostą jak się na pozór zdaje.

Podczas ustalania norm, wstępnego opracowywania metod analitycznych, porównywania wyników otrzymanych tą samą metodą w paru różnych laboratoriach, czy też w tym samym — przez paru wykonawców, powstaje pytanie co do pewności wyników i ich powtarzalności. Podczas kontroli jakości produktu aktualne jest zawsze pytanie: czy nie popełniono błędu polegającego na zakwalifikowaniu produktu złego jako spełniającego warunki normy, czy nie odrzucono dobrego? Jeden i drugi błąd jest równie poważny z punktu widzenia jakości produkcji.

Prawidłowa odpowiedź na te pytania nie jest sprawą ani intuicji, ani nie jest zagwarantowana długoletnią praktyką analityczną, jest to zagadnienie wchodzące w zakres statystycznej teorii błędów — metody nie dające co prawda w odpowiedzi zupełnej pewności wyniku, lecz pozwalające na uzupełnienie wyniku w objaśnienie z jakim prawdopodobieństwem jest on prawidłowy.

Należy podkreślić, że tak sformułowaną odpowiedź można uzyskać tylko wtedy, gdy nie występują podczas analizy błędy systematyczne, które są trudne do wykrycia i ilościowego oszacowania.

Chemik analityk stosując metody statystyczne do oceny wyników — powinien pamiętać, że mały rozrzut wyników oznaczenia (wysoka precyzja) nie gwarantuje jeszcze jego dokładności (zgodność z zawartością prawdziwą). Opracowanie statystyczne wyników, nie zwalnia więc analityka od skrupulatnej kontroli przebiegu analizy z punktu widzenia chemicznego.

1.2. W rozwoju historycznym statystyczna teoria błędów przechodziła różne okresy. Do klasycznych zalicza się obecnie te prace, w których wyniku otrzymywano wzory charakteryzujące błędy oznaczeń, w oparciu o założenie nieskończonej liczby danych pomiarowych, założenie, które nigdy nie może być spełnione w realnym doświadczeniu. O przełomowym znaczeniu były prace²⁶⁾, w których ustalono zależności umożliwiające wyznaczanie wielkości dających ocenę wyników metody i jej błędów na podstawie małej liczby danych pomiarowych, takiej jaka zazwyczaj występuje w realnym doświadczeniu.

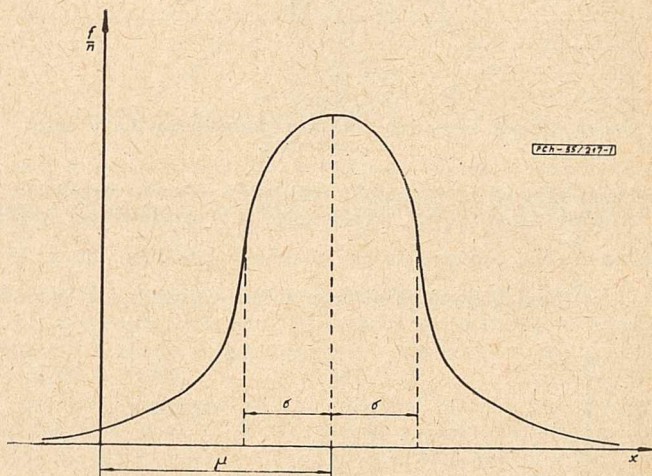
Oczywiście, że dopiero ta nowoczesna statystyczna teoria błędów mogła odegrać istotną rolę we współczesnej chemii analitycznej i tylko jej metody mogły znaleźć szerokie zastosowanie w praktyce. Niemniej zdaje się rzeczą pożyteczną, bez wchodzenia w szczegóły teorii klasycznej, przedstawić stosowane obecnie metody nowoczesnej statystyki po naświetleniu zagadnienia od strony jego ujęcia klasycznego. W niniejszym artykule wybrano tę właśnie metodę przedstawienia zagadnienia.

2. Rozkład normalny

2.1. Na wynik każdego pomiaru ma wpływ duża liczba różnorodnych przypadkowych czynników, które decydują o tym, że powtórzenie wielokrotne tego samego oznaczenia w tych

samych warunkach pomiaru daje wyniki pomiarów różniące się nieco pomiędzy sobą, obarczone są one błędami przypadkowymi.

Już w roku 1795 Gauss udowodnił na drodze rozumowania empirycznego, a Laplace¹⁷⁾ w roku 1812 na drodze analitycznej, że wyniki otrzymane podczas wykonywania bardzo dużej liczby takich oznaczeń niezależnie od tego jakie oznaczenie jest przeprowadzane i jaką metodą ułożą się na krzywej dzwonowej podanej na rys. 1 (przy założeniu że nie występują błędy systematyczne). Z przebiegu wykresu (rys. 1) od-



Rys. 1. Krzywa rozkładu normalnego wyników pomiarów. x — liczba określająca wynik pomiaru; n — liczba wszystkich pomiarów; f — tak zwana częstość, czyli liczba pomiarów dających określoną wartość x ; σ — odchylenie standardowe.

razu widać, że największą liczbę pomiarów otrzymuje się dla wartości μ . Im wartość wyniku bardziej różni się od wartości μ , tym liczba pomiarów dających ten wynik jest mniejsza. Przy założeniu, że liczba pomiarów dąży do nieskończoności, możnaby uważać wielkość μ jako prawdziwy wynik pomiaru przy dodatkowym zastrzeżeniu, że pomiary są obarczone błędami przypadkowymi, ale nie zawierają w sobie żadnych błędów systematycznych.

Wykres przedstawiony na rys. 1 nazywany jest zazwyczaj normalną krzywą rozkładu danych pomiarowych. Krzywa wyrażona jest w układzie współrzędnych $\frac{f}{n}$ i x następującym równaniem:

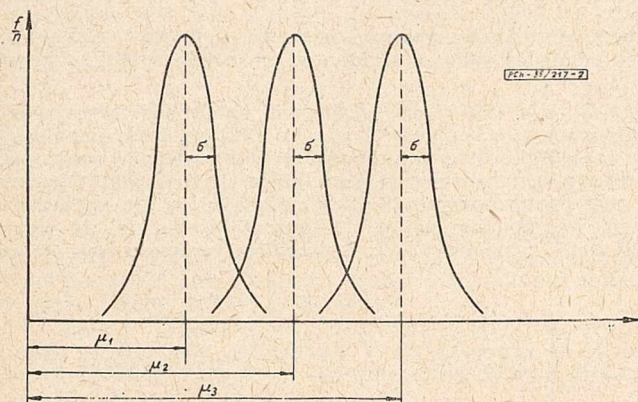
$$\frac{f}{n} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

Znaczenie symboli f , n i x podane jest w podpisie rys. 1, w równaniu (1) występują poza tym dwa parametry: parametr μ określający wartość prawdziwą wielkości mierzonej i parametr σ tak zwane odchylenie standardowe równe bezwzględnej wartości różnicy $x - \mu$ dla x odpowiadającego punktowi przegięcia krzywej rozkładu

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (2)$$

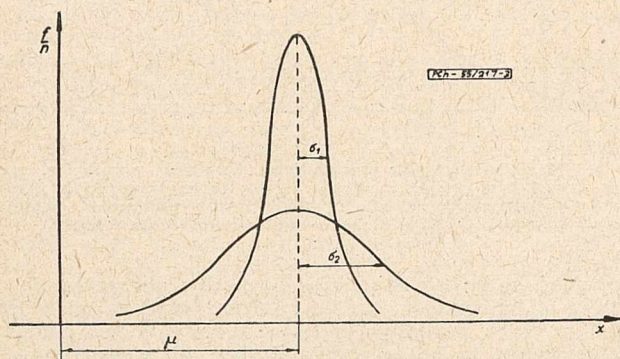
gdzie przez x_i oznaczono wynik i — tego pomiaru. O ogólnym charakterze przebiegu krzywej decyduje ogólna postać równania (1), umiejscowienie zaś krzywej w płaszczyźnie współrzędnych $\frac{f}{n}$ i x oraz większe lub mniejsze spłaszczenie tej krzywej zależy odpowiednio od wartości parametrów μ i σ .

Na rys. 2 przedstawiony jest zespół krzywych odpowiadających tej samej wartości parametru σ , a różnym wartościom parametru μ . Na rys. 3 podano zespół krzywych, dla których μ jest stałe, zmienia się natomiast σ .



Rys. 2. Zespół krzywych rozkładu normalnego dla σ const i μ zmiennego.

Można krzywą normalnego rozkładu celowo przedstawić w układzie nieco innych współrzędnych. Pozostawiając współrzędną $\frac{f}{n}$ bez zmiany, na osi odciętych odkładać nie x , lecz $(x - \mu)$ (błąd bezwzględny oznaczenia, wyrażony w jednost-



Rys. 3. Zespół krzywych rozkładu normalnego dla μ const i σ zmiennego.

kach σ) odchylenia standardowego (rys. 4). Ta zmiana układu współrzędnych umożliwia odpowiedź na następujące pytanie: jakie jest prawdopodobieństwo otrzymania podczas wykonywania pojedynczego pomiaru wyniku obarczonego błędem większym np. od 2σ lub też z błędem np. $0,7\sigma < x - \mu < 0,8\sigma$. Odpowiedzi na te pytania sprowadzają się do obliczania wielkości pól powierzchni zakreszonych na rys. 5. Wyznaczanie wielkości tych pól jest zadaniem matematycznym, którego rozwiązanie zostało pominięte w tym artykule, natomiast wyniki obliczeń zebrane są w tablicy 1. Na podstawie danych tej tablicy można obliczyć prawdopodobieństwo otrzymania wyniku z błędem większym od 2σ , wynosi ono 0,023. Prawdopodobieństwo otrzymania wyniku z błędem większym od $0,7\sigma$ wynosi 0,242, z błędem zaś większym od $0,8\sigma$ wynosi $p = 0,242 + 0,212 = 0,454$.

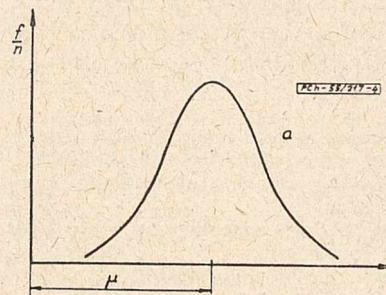
2.2. W realnym doświadczeniu nie jest znana zazwyczaj prawdziwa wartość wielkości mierzonej — parametr μ , ze względu zaś na zbyt małą z konieczności liczbę wykonanych pomiarów, nie można z równania (2) obliczyć parametru σ . Wyznaczenie dokładne parametrów μ i σ na podstawie skończonej liczby danych doświadczalnych jest niemożliwe. Najbardziej zbliżona do wartości prawdziwej μ wielkości mierzonej jest średnia arytmetyczna z wyników wszystkich pomiarów oznaczana zwykle przez $\bar{x}$:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3)$$

Odpowiednio standardowe odchylenie poszczególnych pomiarów wyznaczone ze skończonej niezbyt małej liczby pomiarów wyraża się wzorem:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

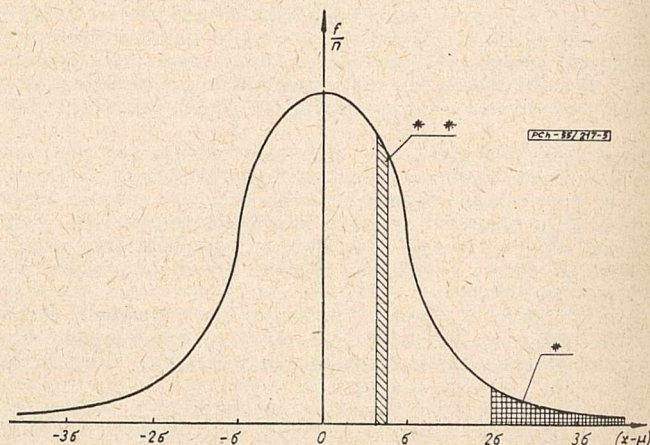
s jest odpowiednikiem parametru σ , wyznaczonym z danych



Rys. 4. Krzywa normalnego rozkładu w układzie współrzędnych $\frac{f}{n}$ i x (Rys. 4a) oraz $\frac{f}{n}$ i różnicy $(x - \mu)$ wyrażonej w jednostkach σ (Rys. 4b), f określa w tym wypadku częstość występowania określonej wartości $(x - \mu)$.

realnego doświadczenia. Liczbę $k = n - 1$ nazywa się liczbą stopni swobody danego oznaczenia.

Jak widać z powyższego parametry μ i σ wyznaczają przebieg krzywej normalnego rozkładu opartego o nieskończoną



Rys. 5. Krzywa rozkładu normalnego, wykreślona w układzie współrzędnych: $\frac{f}{n}$ i różnicy $(x - \mu)$ wyrażonej w jednostkach σ .

*) Zakreślone pole wyraża prawdopodobieństwo otrzymania wyniku podczas wykonania pojedynczego pomiaru z błędem większym od 2σ .

**) Zakreślone pole wyraża prawdopodobieństwo otrzymania wyniku podczas wykonania pojedynczego pomiaru z błędem większym od $0,7\sigma$ i mniejszym od $0,8\sigma$.

liczbę abstrakcyjnie pomyślanych pomiarów, odpowiednio zaś s i $\bar{x}$ wyznaczone z danych eksperymentalnych opisują w sposób przybliżony krzywą normalnego rozkładu, która wynikałaby z nieskończonej liczby pojedynczych pomiarów wykonanych w warunkach danego eksperymentu.

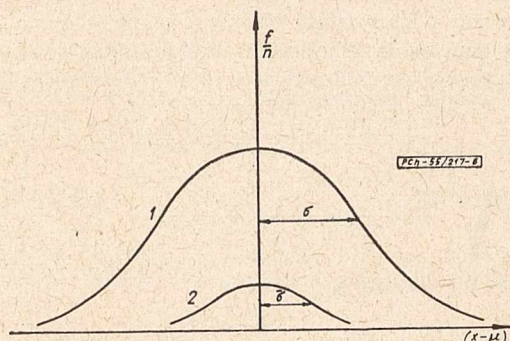
3. Średnia arytmetyczna

Przedział ufności

3.1. Celem większości wykonywanych oznaczeń analitycznych jest odpowiedź na pytanie jaka jest zawartość danego składnika w analizowanej próbce. Zgodnie z omówieniami podanymi w 2.1. wielkością najbardziej zbliżoną do wartości prawdziwej jest średnia arytmetyczna z danych pomiarowych. Wykonanie jednak szeregu serii oznaczeń zawierających tę samą liczbę pomiarów nie daje w wyniku średnich arytmetycznych zupełnie takich samych, chociaż różnice po-

między nimi są mniejsze niż pomiędzy danymi poszczególnych pomiarów.

Wykonanie bardzo wielkiej liczby takich serii pomiarów np. do 20 pomiarów w każdej serii dałoby wykres rozkładu normalnego średniej arytmetycznej przedstawiony przy pomo-



Rys. 6. Krzywa normalnego rozkładu: pomiarów pojedynczych (krzywa 1) i średnich arytmetycznych z serii pomiarów (krzywa 2).

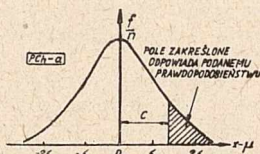
cy krzywej 2 na rys. 6. W tak abstrakcyjnie pomyślanym eksperymencie parametry μ i $\bar{\mu}$ ($\bar{\mu}$ — wartość prawdziwa średniej) powinny być sobie równe, natomiast odchylenie standardowe średniej $\bar{\sigma}$ wyraża się wzorem:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

Jak widać z rys. 6 rozrzut pomiędzy wynikami poszczególnych pomiarów (krzywa 1) jest znacznie większy od odpowiedniego rozrzutu średniej arytmetycznej (krzywa 2). Wyniki na średnią arytmetyczną są bardziej skupione około wartości μ ($x - \mu = 0$).

W oparciu o krzywą 2 na rys. 6 można odpowiedzieć na następujące pytanie: jakie jest prawdopodobieństwo, że pod-

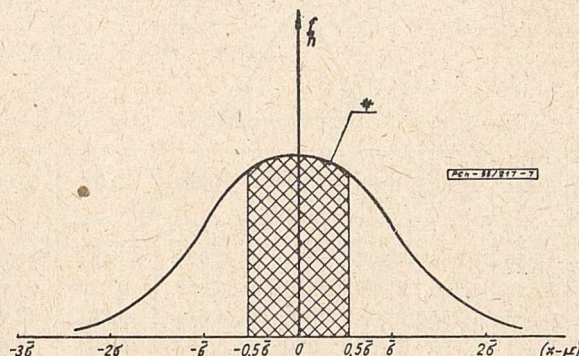
Tablica 1¹⁶⁾. Zależność pomiędzy wielkością błędu i prawdopodobieństwem, że pojedynczy, dowolnie wybrany pomiar da wynik obciążony błędem większym od c (wyrażonym w jednostkach δ).



c	p	c	p
0,0	0,500	1,6	0,055
0,1	0,460	1,7	0,045
0,2	0,421	1,8	0,036
0,3	0,382	1,9	0,029
0,4	0,345	2,0	0,023
0,5	0,308	2,1	0,018
0,6	0,274	2,2	0,014
0,7	0,242	2,3	0,011
0,8	0,212	2,4	0,008
0,9	0,184	2,5	0,006
1,0	0,159	2,6	0,005
1,1	0,136	2,7	0,004
1,2	0,115	2,8	0,003
1,3	0,097	2,9	0,002
1,4	0,081	3,0	0,001
1,5	0,067		

czas wykonywania nowej serii 20 pomiarów otrzyma się w wyniku na średnią arytmetyczną wartość różniącą się od wartości prawdziwej np. o $\pm 0,5 \bar{\sigma}$? W odpowiedzi na to py-

tanie należy wyznaczyć pole powierzchni zakreślonej na rys. 7. Obliczenie wykonuje się w następujący sposób: prawdopodobieństwo otrzymania wyniku na średnią arytmetyczną z błędem bezwzględnym $(x - \mu) > 0$ na podstawie danych tablicy 1 równa się 0,500, otrzymanie wyniku o błędzie bezwzględnym większym od $0,5 \bar{\sigma}$ wynosi 0,308 (tab. 1), prawdopodobieństwo otrzymania wyniku o błędzie mniejszym od $0,5 \bar{\sigma}$ wynosi $0,500 - 0,308 = 0,192$, prawdopodobieństwo



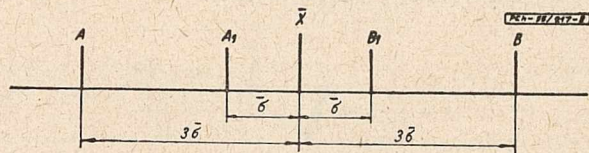
Rys. 7. Krzywa rozkładu normalnego średniej arytmetycznej.
*) Zakreślone pole wyraża prawdopodobieństwo otrzymania wyniku na średnią arytmetyczną z błędem bezwzględnym zawartym w granicach $0,5 \bar{\sigma} > x - \mu > -0,5 \bar{\sigma}$.

otrzymania wyniku o błędzie mniejszym od 0 i większym od $-0,5 \bar{\sigma}$ wynosi również 0,192, ostateczne prawdopodobieństwo błędu zawartego w granicach od $-0,5 \bar{\sigma}$ do $+0,5 \bar{\sigma}$ wynosi $2 \cdot 0,192 = 0,384$.

Na podstawie powyższego można ustalić tzw. przedział ufności dla średniej arytmetycznej i odpowiedź sformułować inaczej: przedział $(\bar{x} - 0,5 \bar{\sigma}; \bar{x} + 0,5 \bar{\sigma})$ pokrywa μ z prawdopodobieństwem wynoszącym 0,384 lub też $\mu = \bar{x} \pm 0,5 \bar{\sigma}$ na poziomie ufności 0,384.

Analitik dąży zazwyczaj do tego, ażeby mieć większą gwarancję pewności wyniku i dlatego rozszerza przedział ufności zyskując na prawdopodobieństwie, np. przedział $(\bar{x} - 3 \bar{\sigma}; \bar{x} + 3 \bar{\sigma})$ zawiera μ z prawdopodobieństwem równym 0,998 lub też $\mu = \bar{x} \pm 3 \bar{\sigma}$ na poziomie ufności 0,998.

Pojęcie przedziału ufności zilustrowane jest na rys. 8. Przedział AB zawiera wartość prawdziwą wielkości mierzonej z prawdopodobieństwem równym 0,998. Gdy przedział zostanie zawężony do wartości zaznaczonej na rys. 8 odcinkiem A_1B_1 , to przy zachowaniu tej samej precyzji pomiaru (σ nie-



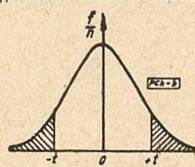
Rys. 8
Przedział ufności wyniku średniego

zmienne) przedział A_1B_1 będzie zawierał wartość prawdziwą wielkości mierzonej z prawdopodobieństwem 0,682. Przy podwyższeniu precyzji pomiaru ($\bar{\sigma}$ mniejsze) przedział ufności przy danym poziomie prawdopodobieństwa zawęża się.

3.2. W codziennej pracy laboratorium analitycznego wykonuje się zazwyczaj od 2 do 5 pomiarów i na ich podstawie formułuje odpowiedź zleceniodawcy. Z tej małej liczby pomiarów należy wyznaczyć wartość średnią, odchylenie standardowe wartości średniej i ustalić przedział ufności. „Student” (pseudonim angielskiego chemika Gosseta) dał rozwiązanie tego zagadnienia w klasycznej swej pracy opublikowanej w 1908 r.²⁶⁾ Z pracy zacytowanej wynika, że podczas wyznaczania przedziału ufności w przypadku małej liczby wykonanych pomiarów należy wprowadzić poprawkę stanowiącą określoną wartość funkcji t — wprowadzonej w sposób ogólny przez „Studenta”. W dalszym ciągu pominięte zostanie bliższe omawianie funkcji rozkładu „t-Studenta” (W. S. Gosset). Zagadnienia i ich rozwiązanie w oparciu o funkcję t zostaną potraktowane jedynie od strony praktycznej. Wartości

liczbowe t dla określonej liczby stopni swobody oznaczenia k oraz określonego poziomu prawdopodobieństwa p zebrane są w tablicy 2. Należy zaznaczyć, że w tablicy 2, ze względu na stosowanie jej do rozwiązywania różnych zadań statystycznych, podawane są prawdopodobieństwa w liczbach stanowią-

Tablica 24)
Rozkład funkcji t „Studenta”. Wartości t



$k \backslash p$	0,50	0,30	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	1,000	1,963	6,314	12,71	31,82	63,66	636,6
2	0,816	1,386	2,920	4,303	6,965	9,925	31,60
3	0,765	1,250	2,353	3,182	4,541	5,841	12,94
4	0,741	1,190	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,727	1,156	2,015	2,571	3,365	4,032	6,859
6	0,718	1,134	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,711	1,119	1,895	2,365	2,998	3,499	5,405
8	0,706	1,108	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,703	1,100	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,700	1,093	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
15	0,691	1,074	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
20	0,687	1,064	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
25	0,684	1,058	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
30	0,683	1,055	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,681	1,050	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
60	0,679	1,046	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,677	1,041	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
~	0,674	1,036	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

cych dopełnienie do jedności (np. 0,01 odpowiada prawdopodobieństwu 0,99). Niekiedy prawdopodobieństwa wyrażane są w procentach.

Zgodnie z wynikami pracy „Studenta” przedział ufności oblicza się w oparciu o następujący wzór:

$$\mu = \bar{x} \pm t s \quad (6)$$

gdzie przez s oznaczono odchylenie standardowe (w realnym doświadczeniu) średniej arytmetycznej:

$$s = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (7)$$

Wartość t występującego w równaniu (6) wyznacza się z tablicy 2 w następujący sposób: wykonano np. $n = 5$ pomiarów, w tym przypadku liczba stopni swobody $k = n - 1 = 4$, jeżeli przedział ufności ma być podany na poziomie ufności 0,90 (w tablicy 0,10) $t = 2,132$, gdy zaś na poziomie ufności 0,95 (w tablicy 0,05) $t = 2,776$, gdy wreszcie wymagany poziom ufności ma wynosić 0,99 (w tablicy 0,01) $t = 4,604$.

4. Porównywanie średnich Wykrywanie błędów systematycznych

4.1. Czy dwie partie materiału są jednakowe pod względem zawartości danego składnika, gdy średnie wyniki oznaczeń dla prawidłowo pobranych próbek z obu partii materiału różnią się nieco pomiędzy sobą? Czy różnica pomiędzy średnimi pochodzi stąd, że próbki materiałów są różne, czy wynika z normalnego rozrzutu tych wyników i chociaż są one nieco różne, partie materiałów są jednakowe? Podczas badania jednorodności materiałów mogą powstać podobne wątpliwości, szczególnie wtedy trudne do wyjaśnienia gdy niewielkie różnice w jakości nie są dopuszczalne, a metoda oznaczeń nie jest zbyt precyzyjna.

Odpowiedzi na te pytania leżą w zakresie zadań analizy statystycznej. I w tym przypadku jak podczas ustalania przedziału ufności należy posługiwać się rozkładem „t-Studenta”.

Gdy przez $x_1, x_2, \dots, x_{n_1}$ określić wyniki poszczególnych oznaczeń dla pierwszej próbki (pomiarów tych wykonano n_1) i przez $\bar{x}$ ich wartość średnią, a przez $y_1, y_2, \dots, y_{n_2}$ wyniki odpowiednio dla drugiej próbki (pomiarów wykonano n_2) i przez $\bar{y}$ średnią z tych wyników, to standardowe odchylenie różnicy średnich wynosi:

$$s_{\bar{x} - \bar{y}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (y_i - \bar{y})^2}{n_1 + n_2 - 2}} \cdot \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \quad (8)$$

wartość zaś t wyraża się wzorem:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{s_{\bar{x} - \bar{y}}} \quad (9)$$

Wartości t , zebrane w tablicy 2, zależą jak wiadomo od liczby stopni swobody danej serii pomiarów, która wynosi w omawianym przypadku $k = n_1 + n_2 - 2$ oraz od poziomu prawdopodobieństwa, z jakim określoną wartość na t otrzymuje się z serii danych pomiarowych przy założeniu że poziomem rozbieżności pomiędzy wartościami średnich $\bar{x}$ i $\bar{y}$ jest normalny rozrzut wyników pomiarowych. Jeżeli wartość na t otrzymana na drodze eksperymentalnej jest większa od odpowiedniej danej w tablicy na poziomie prawdopodobieństwa 0,01, to należy stwierdzić, że różnica pomiędzy średnimi jest istotna i próbki można traktować jako różne. Gdy wynik eksperymentalny na t jest mniejszy od odpowiedniego wyniku podanego w tablicy na poziomie prawdopodobieństwa wyższym niż 0,05 różnicę pomiędzy średnimi obu serii należy traktować jako nieistotną i obie próbki traktować jako jednakowe.

Wymienione tutaj poziomy prawdopodobieństwa wybrany przykładowo i należy dodać, że ich właściwy dobór może być różny dla różnego typu oznaczeń oraz wymagań jakości i powinien być podawany w warunkach technicznych odpowiednich norm.

W celu ilustracji rozumowania można rozpatrzyć przykład z następującymi danymi liczbowymi: niech liczba stopni swobody danej serii oznaczeń wynosi 5, t zaś wyznaczone ze wzoru (9) na podstawie danych eksperymentalnych równa się np. 7,02. Z danych tablicy 2 widać, że na poziomie prawdopodobieństwa 0,01 dla liczby stopni swobody równej 5 $t = 4,032$. To znaczy, że na 100 analogicznych serii oznaczeń można otrzymać jedno tylko oznaczenie, dla którego wartość t będzie większa lub równa 4,032, stąd wynika, że otrzymanie z danych doświadczalnych $t = 7,02$ jest o wiele mniej prawdopodobne i wobec tego nie należy traktować badanych próbek jako jednakowych, są one różne.

4.2. Opierając się na danych tablicy 2 można również rozwiązać następujące zadanie: w dwóch laboratoriach wykonywane są analizy tych samych próbek, w pierwszym laboratorium metoda oznaczeń jest opracowana skrupulatnie i do wyników można mieć zaufanie, w drugim laboratorium nie kontrolowano jeszcze dokładnie sposobu wykonywania oznaczeń. Wyniki otrzymywane w obu laboratoriach podczas oznaczania tego samego składnika w tej samej próbce nie są zgodne. Czy niezgodność spowodowana jest popełnieniem błędów systematycznych w drugim laboratorium, czy rozbieżność wyników spowodowana jest normalnym ich rozrzutem? I w tym przypadku należy wyznaczyć wielkość t na podstawie wzoru (9) i porównać z odpowiednimi wielkościami z tablicy 2. Błędy systematyczne w pracy drugiego laboratorium wtedy należy uważać za stwierdzone, gdy wielkość t obliczona z danych doświadczalnych przekracza wielkość t z tablic na poziomie prawdopodobieństwa 0,01 i przy odpowiedniej liczbie stopni swobody (przykłady liczbowe podane w 6.2. i 6.3.).

5. Porównywanie precyzji metod analitycznych

Ważnym zagadnieniem podczas opracowywania i wprowadzania nowych metod analitycznych jest porównywanie ich precyzji. Precyzję oznaczenia można scharakteryzować, zależnie od umowy, odchyleniem standardowym pojedynczego

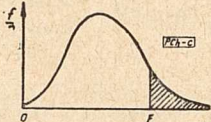
pomiaru czy też średniej arytmetycznej. Im odchylenie odpowiednie jest mniejsze, tym precyzja oznaczenia większa. W celu porównania precyzji dwóch metod analitycznych należy wyznaczyć według wzoru (10) wartość funkcji F .

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

(10)

gdzie przez s_1 i s_2 oznaczono, odpowiednio dla obu metod, odchylenia standardowe pojedynczego pomiaru ($s_1 > s_2$). Można dodać dla informacji, że kwadraty odchyłeń standardowych noszą nazwę wariancji. Wartości funkcji F zebrane są w tablicy 3. Jak widać z danych tablicy zależą one od liczby

Tablica 3. (Skrót tablic patrz literatura ⁴⁾).
Rozkład F . Wartości F
W górnym wierszu na poziomie prawdopodobieństwa 0,05, w dolnym wierszu na poziomie prawdopodobieństwa 0,01



k_2 — mniejszej wariancji	k_1 odpowiadające większej wariancji					
	1	3	5	7	9	10
1	161 4052	216 5404	230 5764	237 5928	241 6022	243 6082
2	18,51 98,50	19,16 99,17	19,30 99,30	19,36 99,34	19,38 99,38	19,40 99,41
3	10,13 34,12	9,28 29,46	9,01 28,24	8,88 27,67	8,81 27,34	8,76 27,13
4	7,71 21,20	6,59 16,69	6,26 15,52	6,09 14,98	6,00 14,66	5,93 14,45
5	6,61 16,26	5,41 12,06	5,05 10,97	4,88 10,45	4,78 10,15	4,70 9,96
6	5,99 13,74	4,76 9,78	4,39 8,75	4,21 8,26	4,10 7,98	4,03 7,79
7	5,59 12,25	4,35 8,45	3,97 7,46	3,79 7,00	3,68 6,71	3,60 6,54
8	5,32 11,26	4,07 7,59	3,69 6,63	3,50 6,19	3,39 5,91	3,31 5,74
9	5,12 10,56	3,86 6,99	3,48 6,06	3,29 5,62	3,18 5,35	3,10 5,18
10	4,96 10,04	3,71 6,55	3,33 5,64	3,14 5,21	3,02 4,95	2,94 4,78
11	4,84 9,65	3,59 6,22	3,20 5,32	3,01 4,88	2,90 4,63	2,82 4,46
12	4,75 9,33	3,49 5,95	3,11 5,06	2,92 4,65	2,80 4,39	2,72 4,22

stopni swobody obu oznaczeń i poziomu prawdopodobieństwa. Funkcja F stanowi też pewną funkcję rozkładu, którego opis pominięto w tym artykule. W celu bliższego wyjaśnienia zastosowania tablicy 3 i wzoru (10) do porównywania precyzji dwóch metod analitycznych, można rozpatrzyć pokrótce następujący przykład: wykonano $n_1 = 8$ oznaczeń danego składnika jedną metodą i otrzymano wyniki o wariancji $s_1^2 = 0,075$, drugą zaś metodą wykonano $n_2 = 5$ pomiarów i obliczona wariancja wynosiła $s_2^2 = 0,932$. Czy w istocie metoda pierwsza jest bardziej precyzyjna od drugiej? Należy wyznaczyć wartość funkcji F według wzoru (10); wynosi ona $F = \frac{0,932}{0,075} = 12,4$. Z tablicy 3

wartość funkcji F na poziomie prawdopodobieństwa 0,01 wynosi 7,85. Rozumowanie należy prowadzić w następujący sposób: przy założeniu, że obie metody są jednakowo precyzyjne, prawdopodobieństwo otrzymania w warunkach omawianego doświadczenia $k_1 = n_1 - 1 = 7$, $k_2 = n_2 - 1 = 4$ wartości $F = 7,85$ wynosi $p = 0,01$, prawdopodobieństwo zaś otrzymania wartości F większej od 7,85 jest jeszcze mniejsze. Wniosek stąd, że wartość funkcji F otrzymana w opisanym doświadczeniu i wynosząca 12,4 jest jeszcze mniej prawdopodobna. Wynik doświadczenia przemawia za tym, że metoda pierwsza jest bardziej precyzyjna od drugiej (przykład liczbowy podany w 6.4).

6. Przykłady liczbowe

6.1. Przykład pierwszy ²⁵⁾. Wyznaczano metodą kolorymetryczną zawartość kalciferolu w preparatach olejowych do iniekcji. Do wywoływania reakcji barwnej stosowano dwuchlorohydrynę gliceryny. Otrzymano wyniki podane w tablicy 4. Na podstawie danych zawartych w kolumnie 1 tablicy 4 wyznaczyć odchylenie standardowe wyniku pojedyncze-

Tablica 4
Wyznaczanie zawartości kalciferolu w preparatach olejowych

1	2	3
Zawartość kalciferolu w tysiącach jednostek międzynarodowych w 25ml. roztworu	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
537,50	— 0,51	0,2601
531,06	— 6,95	48,3025
537,50	— 0,51	0,2601
546,00	+ 7,99	63,8401
2152,06		112,6628
$\bar{x} = 538,01$		

go i średniego oraz przedział ufności dla wyniku średniego na poziomie ufności 0,95 i 0,99. Po wstawieniu do wzoru 4 podanej w kolumnie 3 tablicy 4 sumy kwadratów odchyłeń wyznacza się odchylenie standardowe pojedynczego wyniku:

$$s = \sqrt{\frac{112,6628}{3}} = 6,13$$

Z kolei oblicza się odchylenie standardowe wyniku średniego na podstawie wzoru (7):

$$\bar{s} = \frac{6,13}{2} = 3,07$$

W celu wyznaczenia przedziału ufności średniego wyniku należy znaleźć odpowiednie wartości t w tablicy 2. Ponieważ

Tablica 5

Zawartość żelaza w %	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1,52	— 0,044	0,001936
1,46	— 0,104	0,010816
1,61	+ 0,046	0,002116
1,54	— 0,024	0,000576
1,55	— 0,014	0,000196
1,49	— 0,074	0,005476
1,68	+ 0,116	0,013456
1,46	— 0,104	0,010816
1,83	+ 0,266	0,070756
1,50	— 0,064	0,004096
15,64		0,120240
$\bar{x} = 1,564$		

w omawianym przykładzie $k = 3$, na poziomie prawdopodobieństwa 0,95 (w tablicy 0,05) $t = 3,182$, na poziomie zaś prawdopodobieństwa 0,99 (w tablicy 0,01) $t = 5,841$. Na podstawie wzoru (6) przedział ufności średniego wyniku wynosi:

$$\mu = 538,01 \pm 3,182 \cdot 3,07 = 538,01 \pm 9,77$$

na poziomie prawdopodobieństwa 0,95, co odpowiada granicy górnej przedziału ufności 547,78 i dolnej 528,24 oraz:

$$\mu = 538,01 \pm 5,841 \cdot 3,07 = 538,01 \pm 17,93$$

na poziomie prawdopodobieństwa 0,99. Wartość górnej granicy przedziału ufności wynosi w tym przypadku 555,94, dolnej zaś 520,08.

6.2. Przykład drugi (zaczepnięty z monografii zamieszczonej w spisie literatury pod poz. 6, metoda rozwiązania zmodyfikowana). Wyznaczano zawartość żelaza w odlewie ze stopu glinowego, wyniki oznaczeń podane są w tablicy 5. Stwierdzić czy wynik 1,83 można odrzucić.

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{0,1202}{10 \cdot 9}} = 0,036$$

Wartość t na poziomie prawdopodobieństwa $p = 0,99$ i $k = 9$ wynosi 3,250 stąd:

$$\mu = 1,564 \pm 3,250 \cdot 0,036 = 1,564 \pm 0,117$$

a więc górna granica przedziału ufności równa się 1,711, dolna zaś 1,477. Ponieważ wynik 1,83 leży poza tymi granicami, prawdopodobieństwo otrzymania go przy występowaniu jedynie błędów przypadkowych jest mniejsze od 0,01, wynik ten należy odrzucić jako obciążony błędem systematycznym.

6.3. Przykład trzeci (skorzystano częściowo z danych zawartych w artykule zamieszczonym w spisie literatury pod poz. 15). Zadanie polegało na stwierdzeniu, czy w powietrzu poddawanym badaniu występuje tlenek węgla. Trudność analizy polegała na tym, że tlenek węgla występował w powietrzu czystym. Należało odpowiedzieć na pytanie, czy stwierdzona różnica pomiędzy zawartością tlenu węgla w powietrzu analizowanym i powietrzu czystym leży w granicach błędów przypadkowych, czy też istotnie próbki różnią się pomiędzy sobą. Dane zebrano w tablicy 6. Odchylenie standardowe różnicy średnich zgodnie ze wzorem (8) wynosi:

$$\bar{s}_{x-y} = \sqrt{\frac{0,49 + 1,14 \cdot \frac{5+3}{5 \cdot 3}}{5+3-2}} = 0,37$$

zaś t na podstawie wzoru (9):

$$t = \frac{|5,2 - 7,6|}{0,37} = \frac{2,4}{0,37} = 6,5$$

Wartość t z tablicy 2 (dla $k = 6$ i $p = 0,01$) wynosi 3,707. Wynika stąd, że otrzymana w wyniku oznaczeń różnica po-

Tablica 6

Zawartość CO w czystym powietrzu w mg/l x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	Zawartość CO w próbce badanej w mg/l y_i	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$
5,6	+ 0,4	0,16	7,7	+ 0,1	0,01
5,6	+ 0,4	0,16	8,3	+ 0,7	0,49
4,9	- 0,3	0,09	6,8	- 0,8	0,64
5,0	- 0,2	0,04			
5,0	- 0,2	0,04			
26,1		0,49	22,8		1,14
$\bar{x} = 5,2$			$\bar{y} = 7,6$		

między $\bar{x}$ i $\bar{y}$ nie może być spowodowana jedynie błędami przypadkowymi. Można twierdzić z prawdopodobieństwem większym od 0,99, że w próbkach analizowanych występuje tlenek węgla.

6.4. Przykład czwarty²⁸⁾. Zawartość węgla w tej samej próbce chlorowodoru efedryny wyznaczało dwóch analityków.

Otrzymali wyniki zebrane w tablicy 7. Czy pracowali z tą samą czy różną precyzją?

$$s^2_x = \frac{0,0214}{5} = 0,00428 \quad s^2_y = \frac{0,0295}{3} = 0,00983$$

$$F = \frac{0,00983}{0,00428} = 2,3$$

Wartość funkcji F podana w tablicy (przy $k_1 = 3$, $k_2 = 5$ i $p = 0,01$) wynosi 12,06. W wyniku omawianego doświad-

Tablica 7

Oznaczanie zawartości węgla w chlorowodoru efedryny

Wyniki pierwszego analitika x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	Wyniki drugiego analitika y_i	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$
59,09	- 0,06	0,0036	59,51	- 0,11	0,0121
59,17	+ 0,02	0,0004	59,75	+ 0,13	0,0169
59,27	+ 0,12	0,0144	59,61	- 0,01	0,0001
59,13	- 0,02	0,0004	59,60	- 0,02	0,0004
59,10	- 0,05	0,0025			
59,14	- 0,01	0,0001			
354,90		0,0214	238,47		0,0295
$\bar{x} = 59,15$			$\bar{y} = 59,62$		

czenia nie można stwierdzić, ażeby któryś z analityków pracował z wyższą precyzją od drugiego.

7. Z a k o ń c z e n i e

Przedstawiono w niniejszym artykule jedynie najelementarniejsze podstawy statystycznej oceny wyników analitycznych. Zagadnienie należy niewątpliwie głębiej przestudiować, ażeby stosować metody statystyczne do rozwiązywania licznych problemów nie omawianych w tym artykule, ażeby nie popełniać błędów w różnorodnych zastosowaniach napotykanych w codziennej praktyce laboratoryjnej.

Na zakończenie należy dodać, że statystyczna ocena błędów jest jednym lecz nie jedynym i nie najważniejszym z zastosowań analizy statystycznej, metody matematycznej, która odgrywa coraz to ważniejszą rolę we wszystkich niemal dziedzinach nauki i techniki.

Dla chemika obok problemów produkcyjnych i ekonomicznych, które znalazły cenne naświetlenie w analizie statystycznej, ważnym zastosowaniem metod statystycznych jest rozwijająca się obecnie mowa ogólna dyscyplina, którą nazywa się często planowaniem eksperymentowania. Właściwe planowanie eksperymentowania polega na tym, ażeby przy najmniejszej liczbie danych pomiarowych wyciągnąć jak najwięcej informacji o przebiegu procesu w zależności od wartości poszczególnych parametrów i wzajemnej ich współzależności. Stawiając sobie takie cele teoria eksperymentowania może odegrać szczególnie dużą rolę podczas przeprowadzania doświadczeń w skali przemysłowej.

8. L i t e r a t u r a

Literatura dotycząca przedmiotu omawianego jest bardzo bogata. Wśród monografii traktujących w sposób obszerny podstawy teoretyczne należy wymienić prace:^{3,5,7,14)} Do mniej obszernych pozycji bibliograficznych, ale również zawierających podstawy teoretyczne należą:^{2,6,16,22,23)} Można znaleźć również książki i artykuły monograficzne, w których zagadnienie potraktowane jest jedynie od strony zastosowań praktycznych:^{4,12,13,15,28)} parę pozycji o charakterze kalendarzowym:^{4,13)} Poza tym zastosowanie matematycznej statystyki w technice:^{1,2,8,20,27)} w przemyśle chemicznym:^{3,7,28)} w analizie chemicznej:^{12,15,18,19,28)} w prowadzeniu badań doświadczalnych w różnych dziedzinach nauki:^{6,9,10,13,16,24)}

W języku polskim ukazało się parę wartościowych pozycji:^{1,9,11,20,21,22,27)}

Otrzymano 10.VI.55

Literatura

1. Adamski T., *Wiad. PKN*, **22**, 384 (1954)
2. Batunier L. M., Pozin M. E., *Matematyckeskie metody w chemiczkiej technice*, Leningrad-Moskwa 1953
3. Bennett C. A., Franklin N. L., *Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry*, New York — London 1954
4. Burlington R. S., May D. C., *Handbook of Probability and Statistics with Tables*, Ohio 1953
5. Cramer H., *Mathematical Methods of Statistics*, Princeton 1954
6. Crumpler T. B., Yoe J. H., *Chemical Computations and Errors*, New York — London 1949
7. Davies O. L., *Statistical Methods in Research and Production with Special Reference to the Chemical Industry*, London 1947
8. Dlin A. M., *Matematyckesaja statistika w technice*, Moskwa 1951
9. Elandt R., *Wiad. Chem.*, **7**, 97 (1953)
10. Fisher R. A., *Statistical Methods for Research Workers*, London 1954
11. Gniedenko B., Chiczyn A., *Elementarny wstęp do rachunku prawdopodobieństwa*, Warszawa 1954
12. Graczeva E. G., *Ž. anal. Chim.*, **7**, 48 (1952)
13. Gore W. L., *Statistical Methods for Chemical Experimentation*, New York 1952
14. Kendall M. G., *The Advanced Theory of Statistics*, London 1952
15. Komar N. P., *Ž. anal. Chim.*, **7**, 325 (1952)
16. Lacey O. L., *Statistical Method in Experimentation*, New York 1953
17. Laplace P., *Théorie analytique des probabilités*, Paris
18. Lark P. D., *Anal. Chem.*, **26**, 1712 (1954)
19. Linning F. J., Mandel J., Peterson J. M., *Anal. Chem.*, **26**, 1102 (1954)
20. Oderfeld J., *Zarys statystycznej kontroli jakości*, Warszawa 1954
21. Pogorzelski W., *Zarys rachunku prawdopodobieństwa i teorii błędów*, Warszawa 1948
22. Romanowski W. I., *Podstawowe zagadnienia teorii błędów*, Warszawa 1955
23. Romanowski W. I., *Osnownyje zadaczii teorii oszibok*, Moskwa — Leningrad 1947
24. Romanowski W. I., *Primienienije matematyckeskoj statistiki w opytnom dielie*, Moskwa — Leningrad 1947
25. Świętosławska J., Ciecierska D., Gorczyńska K., *Metoda różnicowa. Spraw. z pracy wykonanej w IChO*, Warszawa 1953
26. „Student” (W. S. Gosset), *Biometrika*, **6**, 1 (1908)
27. Wiśniewski K., *Wiad. PKN*, **22**, 62, 118 (1954)
28. Youden W. J., *Statistical Methods for Chemists*, New York — London 1951

O kadry dla nowoczesnej chemii analitycznej w Polsce

J. Minczewski

Zakład Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN,
Zakład Analityczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

331.7:543/545(438)

Każdy chemik w codziennej praktyce w laboratoriach naukowo-badawczych czy w produkcji spotyka zagadnienia analityczne, których rozwiązanie przekazuje bądź specjalistom, bądź znacznie częściej rozwiązuje je sam z niechęcią na ogół tając się przypadkowo „analitykiem”. Niestety mało jest u nas ciągle chemików, którzy z tych sporadycznych, ale jakże częstych kontaktów z chemią analityczną wyciągnęliby właściwe wnioski odnośnie tej ostatniej.

Wspomnienia, jakie łączą chemików z chemią analityczną, a właściwie z analizą chemiczną, są związane nierozłącznie i wyłącznie z ćwiczeniami z klasycznej analizy jakościowej i ilościowej. Ograniczają się one najczęściej do tradycyjnego siarkowodorowego rozdzielania analitycznych grup pierwiastków, którego potem nikt w praktyce nie stosuje oraz ze strącaniem baru kwasem siarkowym czy odwrotnie. Konieczność wielokrotnego często powtarzania tych ćwiczeń dla uzyskania zaliczeniowej parafy asystenta, empiryczne „poprawianie” wyników pozostawiają zupełnie nieciekawe wspomnienie o analizie, powodują dość powszechne mniemanie o empiryczności przepisów analitycznych, o „wychodzeniu” lub „nie wychodzeniu” poszczególnych oznaczeń.

Nic dziwnego, że ogół chemików traktuje analizę jako rzemiosło co najwyżej artystyczne, a do podręczników analitycznych podchodzi jak do książki kucharskiej, szukając w nich li tylko przepisu na rozwiązanie istniejącego bieżącego zagadnienia.

Temu obrazowi klasycznej analizy, który został tu niewątpliwie przejawiony, ale który — jestem głęboko przekonany — odpowiada w ogólnych zarysach pojęciu, jakie ma większość naszych chemików o analizie, przeciwstawiany bywa przez tychże chemików innych specjalności obraz inny — obraz „nowoczesnej analizy”. Obraz ten bywa przeważnie jeszcze bardziej uproszczony i jest chyba dlatego jeszcze bardziej szkodliwy w skutkach. Zgodnie z nim nowoczesna chemia analityczna opiera się na wszelkiego rodzaju „analizografach” i „analizometrach”, które raz uruchomione, pozwalają następnie łatwo i bez straty czasu wykonywać wszelkiego rodzaju oznaczenia w dowolnie skomplikowanych mieszaninach.

O ile do pierwszego obrazu analizy klasycznej przyczyniają się wcale własne wspomnienia chemików z ćwiczeń z analizy, o tyle drugi obraz „zmodernizowanych metod analizy” jest wynikiem po pierwsze, bardzo małej ogólnie biorąc znajomości przedmiotu, po drugie rozpowszechnienia wszelkiego rodzaju firmowych reklam i katalogów nowoczesnych aparatów, które

lubią anonować te nowości jako panacea na wszelkie trudności analityczne. Fachowcy wszystkich branż nieobeznani głębiej z nowoczesną chemią analityczną i jej nowymi metodami, przyjmują treść tych anonów dosłownie i na tej podstawie dochodzą do łatwego wniosku, że wystarczy nabyć odpowiedni aparat, aby rozwiązać sprawę analizy.

Takie pojęcia o chemii analitycznej sprowadzają jej zakres do bardzo wąskich granic ściśle empirycznego i rzeczywiście rzemieślniczego ujęcia przedmiotu.

Co wobec tego należy rozumieć pod pojęciem „chemia analityczna”? —

„Chemia analityczna jest to specjalizacja chemika wykształconego dobrze zarówno w chemii organicznej jak i nieorganicznej, który obok tego opanował dziedziny pokrewne, a co najmniej fizykę, chemię fizyczną, mineralogię i biologię w kierunku badania związków i mieszanin związków wszystkimi metodami fizycznymi i fizykochemicznymi” — tak określa chemię analityczną dr B. Wurzschnitt¹⁾.

Ujęcie to bardzo szerokie, nie jest jednak za szerokie i najbardziej wskazuje na ogrom zadań chemii analitycznej. Warto sobie uświadomić, że pierwiastki stanowiące przedmiot badania chemii analitycznej mogą dać 5×10^{27} kombinacji bez uwzględnienia różnych stężeń i związków organicznych²⁾. Podkreślić trzeba, że nowoczesna chemia analityczna stara się tak pogłębiać wszystkie problemy, którymi się zajmuje, aby usunąć całkowicie empirię z przepisów analitycznych i oprzeć całość użytecznej analityki na rzeczywiście naukowych podstawach.

W tak sprecyzowanym pojęciu chemia analityczna i również jej cele realizowane są w praktyce prac analityków wszystkich szczebli zaawansowania w dwu etapach.

Etap pierwszy obejmuje opracowywanie poszczególnych metod analitycznych połączone z dokładnym badaniem własności poszczególnych substancji i ich mieszanin czy roztworów. Bada się właściwości, które mogą być następnie wykorzystane w metodach oznaczeń analitycznych. Obok tych prac etap ten obejmuje rozwijanie samych metod, badanie samych zjawisk będących ich podstawą. Trzeci rodzaj prac stanowi tu umiejętność zgrania przedmiotu badania z właściwą do tego przedmiotu metodą, umiejętność powzięcia koncepcji jaką metodę zastosować z największym powodzeniem do danego praktycznego zagadnienia analitycznego. Wreszcie do tego etapu zaliczyć należy również zespół umiejętności, który pozwala z otrzymanych wyników liczbowych wyciągnąć wła-

ściwe wnioski. Jest to statystyczne, a raczej chemiczno-statystyczne opracowanie, wyników analiz otrzymanych przy pomocy jednej lub wielu metod, względnie ocena samej metody.

Drugi etap to czysto użyteczna strona chemii analitycznej. Opiera się ona na opracowanych w etapie pierwszym przepisach analitycznych i wymaga rzeczywiście tylko ściśle technicznego opanowania poszczególnych czynności analitycznych rozumianych bardzo szeroko, obejmujących zarówno czynności analizy chemicznej jak i pomiary za pomocą właściwych aparatów. Etap ten to właściwa analiza wykonywana przez laboratoria analityczne usługowe. O nim można powiedzieć, że jest to mniej lub więcej artystyczne rzemiosło. Etap ten jednak nie może być realizowany w oderwaniu od etapu pierwszego, co jest wydaje się dostatecznie jasne z krótkiego omówienia obu etapów powyżej. Również jasne jest z powyższego, że prace zaliczone do etapu pierwszego są decydujące jeżeli chodzi o podniesienie poziomu analizy o jej modernizację. Z tego względu zajmę się nim nieco bliżej.

Tak obszernemu ujęciu zadań i celów chemii analitycznej zarzuca się często obejmowanie obcych terenów poznawczych, wchodzenie w kompetencje fizyków i fizykochemików. Zarzuty to niesłuszne. Żadna z gałęzi nowoczesnej chemii nie jest oderwana od innych i praca w każdej w mniejszym lub większym stopniu zahacza o dziedziny pokrewne. Fakt rzeczywisty, że mocniejszego powiązania chemii analitycznej z innymi działami chemii wypływa z jej ostatecznie usługowego charakteru i stwarza, że jest to w dzisiejszym stanie rzeczy jedna z trudniejszych gałęzi chemii.

Problemy sformułowane powyżej najogólniej, zaliczone do pierwszego etapu realizacji chemii analitycznej, powinny być rozwiązywane przede wszystkim we wszelkiego rodzaju ośrodkach badawczych analitycznych, a zatem katedrach chemii analitycznej wyższych uczelni, zakładach analitycznych instytutów naukowo-badawczych PAN i resortów. Podejmowanie takich tematów jest jednak zarówno możliwe jak konieczne przez lepiej postawione laboratoria usługowe. Prace tego typu wymagają obok właściwego wyposażenia laboratorium kwalifikowanych pracowników naukowych i to tym lepiej kwalifikowanych im dalej i głębiej chce się wprowadzić modernizację w metodach analitycznych. Zahaczamy tutaj o zagadnienia kadr młodych analityków — naukowców, zagadnienia moim zdaniem zupełnie podstawowego. Bez właściwego postawienia sprawy kształcenia kadr nowoczesnych analityków na poziomie akademickim nie może być mowy o wprowadzeniu do naszych laboratoriów analitycznych nowoczesnych metod chemii analitycznej. Musimy kształcić masowo analityków-specjalistów zdolnych do prac badawczych w chemii analitycznej, musimy z drugiej strony kształcić kadry kierowników produkcji dać im wystarczające pojęcie o możliwościach nowoczesnej chemii analitycznej, oraz, co bodaj jest jeszcze ważniejsze, o korzyściach, jakie daje właściwa kontrola analityczna kierownikowi ruchu. Trzeba nauczyć kierownika ruchu korzystać z wyników analiz. Dopiero wtedy osiągnięty zostanie stan, w którym laboratoria badawcze analityczne będą miały dla przemysłu gotowe nowoczesne metody analityczne, a przemysł będzie chciał je przyjąć i będzie musiał je zastosować.

Kadry wysokokwalifikowanych analityków i kadry ruchowców świadomych znaczenia kontroli analitycznej to są główne czynniki, bez których nie należy spodziewać się szybkiej i wyraźnej poprawy w zakresie chemii analitycznej w Polsce.

Taka sytuacja nie jest tylko udziałem Polski; lecz również znacznej liczby krajów o słabiej postawionym przemyśle chemicznym.

Mówiono o tym zupełnie wyraźnie na I-ym Zjeździe Sekcji Chemii Analitycznej Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej w Londynie (1952). Tak wybitni analitycy jak Nieuwenburg omawiając stan rzeczy w Holandii wygłaszali zupełnie podobne zdania³⁾. Mówił o tym na Zjeździe Analityków w Lipsku prof. Rienäcker⁴⁾. Kraje te mają jednak tę znaczną przewagę nad nami, że znacznie lepiej jest tam postawiona strona wyposażenia aparaturowego (która u nas stanowi dodatkowy mankament). W krajach tych poza tym przemysł rozumie już konieczność wprowadzania nowych i lepszych metod analitycznych i związanych z tym prac, podczas gdy nasze, szczególnie młodsze, kadry inżynierów kierujących produkcją bardzo często widzą nowoczesne metody przez pryzmat wspomnianych na początku artykułu automatów w dosłownym tego słowa znaczeniu.

Sytuacja Polski, w której przemysł ciężki (wymagający jak wiadomo na każdym kroku dobrej i szybkiej analizy) rozwija

się w tempie żywiołowym, a przemysł chemiczny ma stać się drugim narodowym przemysłem polskim, wskazuje, że prędzej czy później chemia analityczna u nas doczeka się swego właściwego stanowiska, tak jak w krajach o tak mocno postawionym przemyśle jak w ZSRR, USA czy Anglii. Wydaje się tylko, że ten proces rozwoju chemii analitycznej w państwie socjalistycznym, w państwie o gospodarce planowej, powinien być również zaplanowany, skoordynowany z ogólnym rozwojem całego przemysłu i konsekwentnie przeprowadzony. Na tę rolę chemii analitycznej zwrócił uwagę prof. Kemula jeszcze w 1947 roku⁵⁾. Niestety jak dotąd brak oznak aby na tę dziedzinę zwrócono baczniejszą i głębszą uwagę. Charakterystyczne jest, że w trwającej dyskusji na temat unowocześnienia techniki i technologii naszego przemysłu ze strony produkcji nie było głosów domagających się unowocześnienia kontroli analitycznej, tak jakby problem ten nie istniał u nas. Tymczasem trudno wyobrazić sobie naprawdę nowoczesne prowadzenie jakiegokolwiek procesu technologicznego bez stojącej na wysokim poziomie kontroli analitycznej, nie mówiąc już o tym, że tak szeroko dziś propagowana automatyzacja produkcji w przemyśle np. chemicznym zacząć się musi od automatyzacji kontroli.

W wypowiedziach powyżej uwagach ogólnych dotyczących chemii analitycznej stoję na stanowisku, że kluczowym problemem w obecnej sytuacji chemii analitycznej w Polsce jest sprawa szkolenia kadr i to kadr naukowych zdolnych do pracy badawczej w tej dziedzinie chemii. Szkolenie pracowników technicznych, przyuczenie ich ewentualne do obsługi nawet dość skomplikowanych aparatów stanowi sprawę bez porównania łatwiejszą i jej nie poruszam w niniejszej pracy. Obecnie zajmę się omówieniem programów szkolenia w zakresie chemii analitycznej na wyższych uczelniach zarówno w przypadku szkolenia specjalisty analityka, jak też udziału chemii analitycznej w ogólnym szkoleniu chemii późniejszego pracownika laboratoriów badawczych czy przemysłu. Przy konkretnym omówieniu poszczególnych etapów tego szkolenia wzięte są pod uwagę istniejące u nas programy szkolenia chemii analitycznej oraz doświadczenie i osiągnięte rezultaty w tej dziedzinie zagranicą. Nakerśiono przy tym w sposób bardzo ramowy program, jaki powinien być realizowany, aby można było myśleć o nowej kadrze analityków w Polsce.

Pisząc o doświadczeniach zagranicznych mam na myśli przede wszystkim doświadczenia posiadane w tym względzie przez Związek Radziecki, z którymi mogłem się zapoznać najlepiej, bo osobiście, w czasie pobytu tam w pierwszej połowie bieżącego roku. Dane z literatury amerykańskiej^{6, 7)} dotyczące tego przedmiotu, wskazują, że w obu wymienionych państwach zagadnienie to jest rozwiązane bardzo podobnie. Pewne wycinki programu chemii analitycznej dyskutowane były również na Zjeździe Analityków w Lipsku i odpowiednie wnioski zostały również wzięte pod uwagę.

Sprawa specjalizacji z chemii analitycznej została już w programach naszych w zasadzie zdecydowana. Dopuszczają one specjalizację z chemii analitycznej na uniwersytetach. Politechniki i wyższe szkoły inżynierskie mają w swoim programie analizę tylko jako przedmiot pomocniczy w minimalnym wymiarze godzin. Układ ten zaliczający chemię analityczną do tzw. przedmiotów teoretycznych ma już u nas swoją tradycję sięgającą jeszcze okresu przedwojennego, kiedy jednak mimo to udało się stworzyć Katedrę Analizy Technicznej w Politechnice Warszawskiej, która w ostatnich latach przed wojną uzyskała prawo prowadzenia pracowni specjalnej i prac dyplomowych napewno bez szkody dla ogólnie technologiczno-inżynierskiego kierunku studiów Wydziału Chemicznego.

Układ taki odpowiada stosunkom panującym pod tym względem w ZSRR i USA, gdzie też specjalizację w zakresie chemii analitycznej prowadzą tylko uniwersytety. Jest on w zasadzie słuszny, z tym zastrzeżeniem, że w naszych warunkach już chociażby ze względu na liczbę uczelni oraz liczbę specjalistów dość zasadniczo różną od wspomnianych olbrzymich organizmów państwowych, nie wydaje się całkowicie słuszne konsekwentne przeprowadzenie go bez żadnych wyjątków. Jeżeli bowiem Politechnika Warszawska, jako jedyna w Polsce w tej chwili uczelnia dysponuje samodzielną Katedrą Analizy Technicznej, to Katedra ta powinna mieć niewątpliwie możliwość szerszego kształtowania specjalistów z chemii analitycznej niż to wynika z zasady programu.

W przeciwnym razie, dla formalnego utrzymania zasady zrezygnuje się z wykorzystania możliwości rzadkiego ośrodka szkolenia analityków. Wyjątki takie są zresztą czynione rów-

nież w ZSRR, gdzie Katedra Chemii Analitycznej Inst. Technologicznego w Swierdłowsku prowadzona przez I. N. Tanajewa te możliwości ma, mimo że ogólnie instytuty technologiczne tej specjalności nie prowadzą.

Przyjmując powyższą zasadę należałoby przypuszczać, że program uniwersytecki chemii analitycznej będzie przewidywał zasadnicze rozszerzenie nauczania tej dyscypliny i stworzy warunki wykształcenia specjalistów. Dotychczasowe doświadczenia wcale na to nie wskazują. Przede wszystkim rzuca się w oczy brak katedr chemii analitycznej na naszych uniwersytetach.

Nauczanie chemii analitycznej we wszystkich krajach rozbite jest na trzy zasadnicze etapy:

- 1) podstawy klasycznej chemii analitycznej (wykład oraz ćwiczenia z analizy chemicznej, jakościowej i ilościowej)
- 2) metody instrumentalne w chemii analitycznej
- 3) praca dyplomowa.

W naszych programach politechnicznych kursu trzyletniego z poprzednich lat wyodrębniony był jeszcze osobny punkt w postaci tzw. analizy technicznej. Program obejmował podstawowe metody analityczne surowców, produktów i materiałów pomocniczych oparte na metodach znormalizowanych. Wydaje się, że utrzymywanie tego działu jako oddzielnego etapu szkolenia na poziomie akademickim nie jest już w dzisiejszym stanie rozwoju chemii analitycznej konieczne.

Pod względem metodycznym część prac z tego zakresu objęta jest klasyczną analizą chemiczną, reszta wchodzi w zakres metod instrumentalnych, bądź ćwiczeń z chemii fizycznej. Biorąc pod uwagę, że absolwent uczelni z reguły prawie nie jest sam wykonawcą, można zrezygnować z tego działu utrzymując go natomiast jako bardzo zasadniczy w technikum chemicznym. Na marginesie trzeba zaznaczyć, że wyodrębnianie w dzisiejszym stanie chemii analitycznej pojęcia „analizy technicznej” jest w ogóle anachronizmem dziś nieusprawiedliwionym. Z tego względu przy omawianiu dalszego ciągu programu należy pozostać w zasadzie tylko przy wymienionych na początku trzech etapach szkolenia.

W myśl powyższych zasad ogólnych programów pierwszy etap szkolenia miałby miejsce w uczelniach wszystkich typów, pozostałe dwa w zasadzie tylko w programie szkolenia specjalistów z zakresu chemii analitycznej na uniwersytetach.

Pierwszy etap obowiązujący wszystkich studentów wydziałów chemicznych obejmuje wykład podstaw chemii analitycznej oraz ćwiczenia z analizy chemicznej jakościowej i ilościowej (2 godz. wykładu i średnio 10 godz. ćwiczeń w ciągu roku).

Wykład z podstaw chemii analitycznej musi mieć nieco inny charakter w uniwersytetach niż w politechnikach. W politechnikach wykład ten jako jedyny wykład z chemii analitycznej powinien obejmować podstawy teoretyczne analizy chemicznej zarówno jakościowej jak i ilościowej, następnie przegląd metod instrumentalnych głównie od strony ich analitycznego wykorzystania (przegląd ten może mieć tylko ogólny charakter — słuchacze bowiem przed opanowaniem chemii fizycznej nie są jeszcze wystarczająco przygotowani) oraz powinien obejmować takie zagadnienia ogólne dotyczące kontroli analitycznej w przemyśle, jak rola kontroli analitycznej w prowadzeniu procesu technologicznego, organizacja kontroli, normalizacja metod badania, statystyczna ocena wyników analizy itp.

Program wykładu uniwersyteckiego można by ograniczyć do samych podstaw analizy chemicznej, ale znacznie szerzej ujętych.

Ćwiczenia z analizy jakościowej są obecnie w olbrzymiej większości pracowni na świecie i w wielu naszych pracowniach prowadzone w skali półmikro. Celowość postępowania jest bezsporna. Wyrabia to u studentów od początku pracy znaczną precyzję wykonania, przyzwyczajają ich do operowania małymi ilościami substancji. Są to przyzwyczajenia bardzo ważne, jeżeli uwzględnić rozpowszechnianie prac w skali mikro i półmikro w całej współczesnej chemii. Celem analizy jakościowej powinno być zapoznanie ze sposobami rzeczywistego analizowania nieznanych substancji, a nie ilustracja do wykładów chemii nieorganicznej. Do tego ostatniego służą specjalne ćwiczenia z chemii nieorganicznej.

Jeżeli chodzi o merytoryczny bieg ćwiczeń, to zgodnie z wnioskami Zjazdu w Lipsku właściwiej jest pozostawić klasyczny podział na grupy analityczne, natomiast w ramach poszczególnych grup stosować do identyfikacji poszczególnych jonów odczynniki specyficzne. W końcu ćwiczeń powinni

studenci analizować koniecznie realne próbki minerałów czy stopów.

Zakres objętych ćwiczeniami kationów i anionów zależy z jednej strony od czasu trwania ćwiczeń, z drugiej strony coraz większe rozpowszechnienie w nowoczesnej technice tzw. rzadkich pierwiastków, rzadkich metali zmusza do wprowadzenia ich do kursu ćwiczeń i np. w ZSRR są już one do ćwiczeń wprowadzone.

W każdym razie, dzisiejszy wymiar godzinowy ćwiczeń z analizy jakościowej na naszych politechnikach (8 godz. w ciągu semestru) jest stanowczo zbyt mały. Minimum pozwalające na rozsądne prowadzenie tych ćwiczeń, które objęły by przynajmniej niektóre z ważnych technicznie rzadkich metali musi wynieść ok. 14 godz. tygodniowo w ciągu semestru zarówno w uniwersytetach jak i politechnikach.

Analiza ilościowa klasyczna, wagowa i miareczkowa obejmuje typowy zestaw zadań w celu zapoznania studenta z podstawowymi czynnościami analizy chemicznej, które są jednocześnie pierwszym zapoznaniem studenta z podstawowymi procesami chemicznymi w ogóle. To jest moment, na który należy zwrócić baczną uwagę, bo to jest wkład chemii analitycznej w ogólne wykształcenie chemika obok wyrobienia w nim koniecznej dla każdego chemika dokładności pracy.

Z tego względu ważne jest, aby podczas wypełniania programu w praktyce główny nacisk położyć na opanowanie czynności i zrozumienie biegu pracy, a nie mechaniczne uzyskanie dobrego wyniku. Jest mało prawdopodobne, aby student wykonujący pierwszy raz w życiu oznaczenie uzyskał od razu b. dobre wyniki. Jest znacznie ważniejsze, aby zrozumiał poszczególne czynności i towarzyszące im zjawiska.

Kończąc omawianie tego pierwszego etapu nauczania chemii analitycznej pragnę zwrócić uwagę na jeden drobny na pozór fakt, dość istotny jednak dla podejścia studentów do przedmiotu. Mianowicie powinien być wprowadzony zarówno w uniwersytetach jak i w uczelniach technicznych egzamin z chemii analitycznej, który wchodziłby w normalne minima roczne studentów. Postawi to chemię analityczną w oczach studentów na równi z innymi przedmiotami. Dotychczas brak egzaminu, często brak wykładów powoduje, że studenci wychodzą z uczelni z tym nastawieniem, że chemia analityczna to przedmiot zdecydowanie mało ważny, co oczywiście nie wpływa na dopływ dobrych kadr do tej specjalności.

Na tym kończy się pierwszy etap nauczania chemii analitycznej, etap, który w uczelniach technicznych jest jedynym poświęconym tej dziedzinie wiedzy.

Zanim przejdę do omawiania programu pozostałych etapów na uniwersytetach, omówię krótko, gdzie jeszcze może i powinien zetknąć się z chemią analityczną słuchacz uczelni technicznych. Pierwszą taką okazją jest wykład i ćwiczenia z chemii fizycznej, który jak zgodnie twierdzą zainteresowani powinien mieć w politechnikach charakter bardziej stosowany niż czysto teoretyczny. Wydaje się, że bez szkody dla samej chemii fizycznej można uwzględnić w ćwiczeniach z pH-metrii, potencjometrii, konduktometrii, polarografii i podobnych zadania o charakterze analitycznym, podkreślając również w odpowiednich momentach wykładu użyteczność odpowiednich zjawisk z punktu widzenia chemii analitycznej.

Analogiczne uwagi można skreślić i odnośnie wykładu i ćwiczeń z fizyki.

Wreszcie wykłady i ćwiczenia z technologii ogólnej i specjalnych powinny zwrócić uwagę słuchacza na rolę kontroli analitycznej w prowadzeniu procesu technologicznego, na nowoczesne sposoby prowadzenia tej kontroli. Wydaje się słuszne, żeby właśnie z tych wykładów przyszły inżynier wychodził z przeświadczeniem, że proces technologiczny szczególnie nowoczesny pozostawiony sam bez ścisłej kontroli, bez współpracy laboratorium analitycznego napewno nie będzie miał prawidłowego przebiegu i nie da dobrych rezultatów. Ta świadomość obok ogólnych wiadomości z chemii analitycznej powinna wystarczyć inżynierowi do tego, aby umiał współpracować w zakładzie przemysłowym z laboratorium kontroli analitycznej i zdawał sobie sprawę z korzyści, jakie mu ta współpraca daje.

Przechodzę do omówienia drugiego etapu kształcenia, który dotyczy już wyłącznie studiów uniwersyteckich. Drugi etap kształcenia, to praktyczne zapoznanie studentów z metodami instrumentalnymi analizy, których rozpowszechnienie stanowi o unowocześnieniu a co najważniejsze, o znacznym przyspieszeniu wykonania analiz w przemyśle i wszystkich laboratoriach analitycznych w ogóle.

Nasuwa się tu przede wszystkim sprawa doboru metod, które należy wprowadzić oraz pytanie, czy należy z nimi zapoznać wszystkich chemików studiujących w uniwersytetach, czy też tylko specjalizujących się w zakresie chemii analitycznej. Zaczęć od problemu drugiego. Niewątpliwie o przeszkoleniu wszystkich chemików w zakresie znaczniejszej liczby metod nie można w tej chwili myśleć poważnie ze względów czysto technicznych (brak sprzętu). Tym nie mniej wiadomości w zakresie wielu z nich, szczególnie np. spektrofotometrii absorpcyjnej, rentgenografii są niezbędne dziś dla każdego chemika na wszystkich odcinkach pracy. Wydaje się, że powinno to być wzięte pod uwagę w pracowniach i na wykładach fizyki, które dla chemików powinny uwzględniać właśnie możliwość szeroko analityczny punkt widzenia na to zjawisko, obejmować chemiczną interpretację tych zjawisk. Powinno to dać w efekcie obok korzyści bezpośrednich chemikom, także pozyskanie szerszej kadry fizyków dla spraw chemii, czego w Polsce odczuwa się szczególnie brak, a co np. jak mogłem zaobserwować w ZSRR jest zjawiskiem bardzo powszechnym i daje znakomite wyniki. Z szerszym zakresem metod aparaturowych natomiast już czysto z punktu widzenia chemii analitycznej należałoby zapoznać tylko słuchaczy specjalizujących się w chemii analitycznej.

Przechodząc do wyboru metod fizycznych i fizykochemicznych, które należałoby włączyć w program specjalizacji z chemii analitycznej trzeba wymienić następujące: spektrografia emisyjna, spektrofotometria absorpcyjna (kolorymetria i absorpcja w nadfiolecie), polarografia z amperometrią, pH-metria i potencjometryczne miareczkowanie, elektroliza, chromatografia (głównie jonowymienna), mikroanaliza, (analiza ilościowa w skali mikro) oraz ew. analiza gazowa (metody automatyczne np. konduktometryczne, metody destylacji w niskich temperaturach). Poświęcając na specjalizację praktycznie cały czwarty rok studiów można na każdą z wymienionych metod wydzielić około 100 g ćwiczeń z krótkim wykładem, co pozwala na praktyczne zapoznanie się studenta z samą metodą i jej analityczne zastosowaniem. Ponieważ studenci przechodząc na specjalizację mają już przesłuchaną fizykę i chemię fizyczną, wykład w ramach 10–20 godzin objąłby tylko przypomnienie podstaw ogólnych teoretycznych, a głównie stronę metodyczną, przykłady zastosowania analitycznego metody oraz omówienie literatury specjalnej metody. Ćwiczenia powinny być tak dobrane, aby uwzględniały jednocześnie dobre zaznajomienie słuchacza z metodyką pracy i z najbardziej podstawowymi kierunkami zastosowań.

Słuchacze, którzy w ten sposób praktycznie przejdą ćwiczenia z szeregu metod, są dostatecznie przygotowani, aby następnie móc pracować w każdej z nich nawet względnie samodzielnie.

Oczywiście realizacja takich ćwiczeń wymaga dobrego wyposażenia katedry, która miałaby je prowadzić. Niektóre metody np. amperometrię, potencjometrię, chromatografię, można uruchomić bez większych nakładów, ale spektrografia emisyjna, spektrofotometria absorpcyjna, czy polarografia wymagają wyposażenia w dobre aparaty i to nie pojedyncze egzemplarze, bo nie wystarczą one aby np. 20 osób mogło przerobić ćwiczenia w czasie np. 1–2 miesięcy. Na marginesie dość kulejącej u nas sprawy wyposażenia w aparaty uczelni należy zauważyć, że dotychczasowa polityka przydziałów aparatury stosowana przez czynniki kompetentne dawała priorytet laboratoriom przemysłowym, a potrzeby wyższych uczelni zaspokajała dopiero w dalszej kolejności, co nie zdawało egzaminu i nie dało się usprawiedliwić. Stanowisko zajęte w tej sprawie w Związku Radzieckim jest całkowicie odwrotne — dowodem tego może być wyekwipowanie Uniwersytetu im. Łomonosowa w Moskwie.

Wychodzi się tam z założenia, że dobrze wyekwipowana uczelnia jest przez swoich wychowanków najlepszym propagatorem nowoczesnej techniki. Należałoby zatem zrewidować dotychczasowe stanowiska naszych czynników zarówno

w sprawie rozdzielników aparatury jak i funduszy inwestycyjnych katedr, które ciągle jeszcze nie mają na czym uczyć słuchaczy. Może warto też wspomnieć w tym miejscu, że napewno nie wszystkie aparaty przydzielone do przemysłu pracują z braku fachowców, których z kolei nie ma na czym uczyć w uczelniach.

Wracając do specjalizacji z chemii analitycznej w uniwersytetach obok wymienionych ćwiczeń i wykładów z poszczególnych metod konieczny jest wykład ogólny (2 godz. w ciągu roku), obejmujący ogólne zagadnienia analityczne, jak zadania i organizacja kontroli analitycznej w przemyśle, normalizacja przepisów, statystyczna ocena wyników analitycznych itp.

Metody objęte dawniej tzw. analizą techniczną wchodziły w skład ćwiczeń z technologii ogólnej i jako takie uzupełniają bardzo dobrze wykształcenie analityka.

Ostatni rok studiów obejmuje ostatni etap kształcenia chemika-analityka przed pracą dyplomową. Opracowując temat z zakresu bądź jednej metody czy to aparaturowej czy chemicznej, bądź z zakresu jakiegoś ogólnego zagadnienia analitycznego czy też odwrotnie z analityki branżowej, słuchacz osiąga wystarczające kwalifikacje specjalisty z danego zakresu chemii analitycznej. Tak przygotowany absolwent powinien dobrze spełnić swoją rolę w procesie modernizacji naszej chemii analitycznej.

Ze sprawą kształcenia związane jest jeszcze zagadnienie liczby specjalistów z chemii analitycznej potrzebnych w kraju. Niewątpliwie byłoby bardzo pożyteczne, aby właściwe komórki PKPG i MSW ustalające ogólne zarysy przydziałów na poszczególne specjalizacje ustaliły procent absolwentów pracujących w laboratoriach analitycznych. Najprawdopodobniej stwierdzono by wtedy, że jest on znacznie większy od zaplanowanego. Jest to prawdopodobnie m. in. wynikiem faktu, że w oficjalnym spisie specjalności, jakim dysponują wydziały kadr zapotrzebowanie absolwentów jest tylko jedna pozycja „analiza chemiczna” i „odczynniki chemiczne”, która zadowoli może tylko jeden zakład przemysłowy w kraju: „Fabrykę Odczynników Chemicznych”. — Czas byłby już aby została ona zastąpiona właściwymi pozycjami odpowiadającymi potrzebom przemysłu i możliwościom chemii analitycznej. Co więcej tak postawiony program chemii analitycznej tworzy z tego przedmiotu obiekt żywy i ciekawy, który niewątpliwie będzie chętnie wybierany przez studentów jako specjalność, co zapewni i dopływ dobrych kadr do laboratoriów analitycznych i zmianę ustosunkowania do tej nauki ogółu chemików.

Podany powyżej zarys kształcenia specjalisty-analityka oraz uwagi ogólne dotyczące chemii analitycznej nie wyczerpują całego zagadnienia tej dziedziny. Wydaje się celowe wszczęcie szerszej dyskusji na ten temat, którego aktualność dla nas analityków staje się szczególnie żywa teraz kiedy po dyskusji w sprawie postępu technicznego w ZSRR sprawa ta została mocno postawiona również przez nasze czynniki oficjalne i koła techniczne. Nie jest możliwe wprowadzenie nowoczesnych procesów technologicznych bez nowoczesnej szybkiej i pewnej kontroli analitycznej. Dlatego chemia analityczna, aczkolwiek sama przez się nie daje efektów w postaci ton produktów, jest jednak niezbędnym czynnikiem prawidłowego działania wszystkich dziedzin przemysłu — trzeba się nią zająć od podstaw.

Otrzymano 22.IX.55

Literatura

1. Wurzhmich B., *Angew. Chem.*, **64**, 177 (1952)
2. Ashley S. E. Q., *Anal. Chem.*, **24**, 1690 (1952)
3. Nieuwenburg C. I., *Analyst*, **77**, 573 (1952)
4. Rienäcker G., *Konf. „Neuere Methoden der analytischen Chemie”*, Leipzig 1955
5. Ewing G. W., *J. chem. Educ.*, **27**, 297 (1950)
6. Elving P. I., *Anal. Chem.*, **22**, 411 (1950)
7. Kemula W., *Przem. Chem.*, **3(26)**, 116 (1947)

Załoga Koksochemicznych Zakładów Hajduki w Chorzowie wykonała 19 listopada br przedterminowo zadania planu 6-letniego i zobowiązała się do końca roku wykonać dodatkowo produkcję wartości 11 milionów złotych.

Polska chemia analityczna w latach 1945–1955 w cyfrach

Z. Łada

543/545(438)

Zakład Analityczny Instytutu Chemii Ogólnej w Warszawie

Rozproszenie artykułów analitycznych w periodykach chemicznych oraz licznych czasopismach branżowych, uczelnianych itp. uniemożliwia większości analityków ocenę stanu polskiego piśmiennictwa analitycznego. Dla zorientowania się w obrazie powojennego piśmiennictwa analitycznego przeprowadzono dokumentację szeregu wydawnictw za okres od 1945 do czerwca 1955 r.

Uzyskane informacje pozwalają rzucić nieco światła na to interesujące zagadnienie. W przejrzanych wydawnictwach (bez uwzględnienia skryptów i książek) zrobiono dokumentację ogółem 566 artykułów. Z tego w podstawowych czasopismach chemicznych a więc Przemysle Chemicznym, Rocznikach Chemii i Wiadomościach Chemicznych opublikowano 171 prac (tj. 30,2% ogółu) w wydawnictwach PAN-u, wyższych uczelni i czasopismach branżowych 281 prac (49,7%).

Pozostałe 114 prac (20,1%) ukazało się bądź w biuletynach stanowiących 1 — 2 kartkowe załączniki do poszczególnych czasopism branżowych, bądź w zbiorowych lub pojedynczych publikacjach periodycznych i okolicznościowych różnych towarzystw i instytucji.

Rozwój piśmiennictwa analitycznego w latach 1945 — 1955 ilustruje tablica 1.

Powyższe prace opublikowało ogółem 483 autorów, przy czym: po 1 pracy — 365 autorów, po 2 prace — 63 autorów,

Tablica 1

Rok	Liczba publikacji	% całości
1945	1	0,2
1946	9	1,6
1947	31	5,4
1948	11	1,8
1949	28	4,9
1950	35	6,2
1951	80	14,3
1952	98	17,3
1953	88	15,5
1954	106	18,7
I — VI.55	79	14,1
Ogółem	566	100,0

Tablica 2 Tematyczna klasyfikacja artykułów

	Prace oryginalne %	Prace referatowe %
Aparatura i urządzenia laboratorium	5,6	0,7
Barwniki i półprodukty	5,2	0,2
Bezpieczeństwo pracy	1,4	0,2
Gazy	2,3	1,1
Guma, tworzywa sztuczne, celuloza, papier	5,4	0,7
Materiały budowlane, szkło, cement	6,4	2,7
Metalurgia	7,0	1,9
Paliwa	2,5	0,6
Produkty naftowe	1,9	0,9
Pobieranie próbek	0,9	0,2
Przemysł farmaceutyczny	21,3	1,4
Przemysł nieorganiczny	3,6	0,5
Przemysł skórzany	4,7	0,2
Przemysł spożywczy	10,0	1,4
Woda i ścieki	3,4	0,5
Inne	5,2	—
Razem:	86,8	13,2

po 3—4 prace — 34 autorów, po 5—7 prac — 17 autorów, powyżej 7 prac — 4 autorów. Z zestawienia tego wynika, że częstotliwość publikowania prac przez poszczególnych analityków jest raczej niewielka. Analiza nazwisk autorów wykazuje również, że cały szereg chemików — analityków pracujących od lat w dużych laboratoriach przemysłowych i badawczych ogólnie znanych jako dobrzy analitycy nie opublikowało w ostatnim dziesięcioleciu ani jednej pracy, mimo że skądinąd wiadomo o ich osiągnięciach w dziedzinie chemii analitycznej. Taki stan rzeczy powinien ulec radykalnej zmianie i należałoby przełamać niechęć do pisania u tych, którzy mają się czym wykazać. Jest to tym ważniejsze, że często prace analityczne ogłaszane są przez autorów, których podstawowy kierunek pracy i zainteresowań leży daleko od analityki.

Dla zobrazowania aktywności pisarskiej analityków z poszczególnych branż posegregowano w tablicy 2 ogłoszone prace według ich tematyki.

Wyraźną przewagę ilościową prac z zakresu analizy preparatów farmaceutycznych wytłumaczyć można paru przyczynami. Po pierwsze więc wielką różnorodnością produktów farmaceutycznych i koniecznością (ustawowo i rzeczowo zapewnioną) ich starannego sprawdzenia, po drugie, i to wydaje mi się ważniejsze, istnieniem 2 starych czasopism fachowych, których redakcje potrafiły wykształcić sobie autorów i przyzwyczaić ich do publikowania prac.

Podział artykułów według omawianych w nich metod badania przedstawiony jest w tablicy 3.

Tablica 3

	Prace oryginalne %	Prace referatowe %
Metody chemiczne	20,4	2,3
Metody biologiczne	1,5	—
Met. gazomiernicze i gazometryczne	1,5	—
Chromatografia i jonity	6,4	2,3
Spektrografia emisyjna	4,5	1,6
Spektrometria i kolorymetria	14,5	1,8
Inne metody optyczne	2,0	0,6
Polarografia i amperometria	4,7	1,0
Potencjometria	3,7	—
Inne met. elektrometryczne	3,7	0,4
Metody automatyczne	0,4	0,6
Różne inne	17,9	8,2
Razem:	81,2	18,8

Stosunkowy udział metod chemicznych jest porównywalny z udziałem tych metod w zagranicznych publikacjach analitycznych. W publikacjach krajowych szczególnie w ostatnich pięciu latach widać wyraźny wzrost publikacji z zakresu chromatografii, spektrografii, spektrometrii i wszystkich metod elektrometrycznych. Zwraca natomiast uwagę minimalne zainteresowanie metodami automatycznymi kontroli analitycznej, w których liczba artykułów referatowych przewyższa liczbę opracowań oryginalnych, a łącznie stanowią one zaledwie 1% wszystkich czyli 2 prace + 4 artykuły referatowe. Jest to objaw bardzo niepokojący szczególnie w czasie, kiedy tak wiele mówi się o wprowadzeniu do przemysłu nowoczesnej techniki.

Jak wspomniano na początku artykułu i jak to zobrazuje wykaz bibliografii wielkie rozdrobnienie polskiego piśmiennictwa analitycznego nie pozwala na bieżące śledzenie tak rozrzuconego materiału ze względu na trudności natury technicznej jak również brak czasu. Mimo starań o możliwie kompletne przeprowadzenie dokumentacji literatury analitycznej, nie uwzględniono w powyższych zestawieniach szeregu

wydawnictw, które mogłyby zawierać artykuły analityczne, gdyż nie było dostępu do odpowiednich periodyków ze względu na ich małe rozpowszechnienie.

Abstrahując od piśmiennictwa analitycznego, które stanowi może najjaskrawszy przykład rozproszenia, wydaje się celowe zmniejszenie ilości periodyków wydawanych przez poszczególne instytucje przy równoczesnym zwiększeniu objętości i ewentualnie częstotliwości podstawowych wydawnictw chemicznych. Śluszne wydaje się również powołanie do życia będącego „in statu nascendi” czasopisma analitycznego, w którym powinni publikować swe prace analitycy nie tylko z placówek czysto chemicznych, ale również pracujący w innych pokrewnych dziedzinach. Ponadto czasopismo to powinno podawać możliwie bieżąco dokumentację artykułów analitycznych opublikowanych w innych czasopismach przede wszystkim nie typowo chemicznych. Wystarczy w tym wypadku tylko odsyłać zawierający nazwisko autora, tytuł artykułu i źródło.

Wreszcie byłoby pożyteczne, aby redakcje wszystkich podstawowych czasopism chemicznych nawiązały łączność z redakcjami „Referatiwnyj Żurnał” i „Chemisches Zentralblatt” i zaopatrywały je w gotowe wzmianki dokumentacyjne wykorzystując ewentualnie podane przy artykułach streszczenia w obcych językach. Dotychczas w wydawnictwach tych tylko sporadycznie można się spotkać ze wzmianką o polskim artykule.

W pracy niniejszej oparto się na następujących czasopismach krajowych:

Acta Biologica Polonica, *Acta Biochimica Polonica*, *Acta Poloniae Pharmaceutica*, *Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences*, *Cement-Wapno-Gips* (do r. 1950 *Cement*), *Biuletyn Instytutu Technologii Krzemianów* (przy czasopiśmie *Cement-Wapno-Gips*), *Biuletyn Instytutu Technologii Krzemianów* (przy czasopiśmie *Materiały Budowlane*), *Biuletyn Instytutu Technologii Krzemianów* (przy czasopiśmie *Szkło i Ceramika*), *Biuletyn Przemysłu Materiałów Budowlanych*, *ChemiK*, *Energetyka*, *Farmacja Polska*, *Gaz*, *Woda i Technika Sanitarna*, *Biuletyn Instytutu Gospodarki Komunalnej* (przy czasopiśmie *Gaz*, *Woda i Technika Sanitarna*), *Gazeta Cukrownicza*, *Hutnik*, *Biuletyn Informacyjny Instytutu Metalurgii przy czasopiśmie Hutnik* (do r. 1952 — *Biuletyn Informacyjny Instytutu Me-*

talurgii i Odlewnictwa, do r. 1953 — *Biuletyn Informacyjny Instytutów Ministerstwa Hutnictwa*), *Nafta*, *Biuletyn Instytutu Naftowego* (przy czasopiśmie *Nafta*), *Ochrona Pracy* (Bezpieczeństwo i Higiena Pracy do r. 1952), *Prace Instytutów Ministerstwa Hutnictwa przez r. 1953*, *Prace Instytutu Metalurgii przez r. 1952*, *Prace Głównego Instytutu Metalurgii przez r. 1951*, *Prace Głównego Instytutu Odlewnictwa przez r. 1951*, *Prace Badawcze Głównego Instytutu Metalurgii i Odlewnictwa r. 1949 — 1950*, *Prace Instytutu Odlewnictwa r. 1952 — 1954*, *Prace Głównego Instytutu Górniczego od r. 1951* (*Prace Badawcze Głównego Instytutu Górniczego r. 1950*, *Biuletyn Instytutu Węglowego r. 1949*, *Biuletyn Instytutów Naukowo-Badawczych Przemysłu Węglowego r. 1947—49*), *Komunikaty Centralnego Laboratorium Koksochemicznego*, *Prace Placówek Naukowo-Badawczych MPChem r. 1952* (*Prace Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej do r. 1951*), *Prace Przemysłowego Instytutu Telekomunikacji*, *Prace Instytutów Mechaniki*, *Prace Instytutu Naftowego od r. 1953* (poprzednio *Prace Głównego Instytutu Naftowego*), *Prace Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego*, *Prace Instytutu Celulozowo-Papierniczego*, *Przegląd Chemiczny*, *Przegląd Elektrotechniczny*, *Przegląd Lekarski*, *Przegląd Odlewnictwa*, *Biuletyn Informacyjny Instytutu Odlewnictwa* (przy czasopiśmie *Przegląd Odlewnictwa*), *Przegląd Papierniczy*, *Biuletyn Instytutu Celulozowo-Papierniczego* (przy czasopiśmie *Przegląd Papierniczy*), *Przegląd Skórzany i Biuletyn Instytutu Przemysłu Skórzanego przy tym czasopiśmie*, *Przegląd Techniczny*, *Przemysł Chemiczny*, *Biuletyn Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej*, a następnie *Biuletyn Placówek Naukowo-Badawczych MPChem* (przy czasopiśmie *Przemysł Chemiczny*), *Przemysł Spożywczy* (r. 1950—54 *Przemysł Rolny i Spożywczy*), *Biuletyn Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego*, przy czasopiśmie *Przemysł Rolny i Spożywczy*, *Szkło i Ceramika* od r. 1949 (do r. 1948 *Przemysł Szklany* przez r. 1948 — *Przemysł Szklarski*), *Przemysł Włókienniczy*, *Roczniki Chemii*, *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska* od r. 1951 (do r. 1951 *Roczniki Uniw. im. M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie*), *Wiadomości Chemiczne*, *Zeszyty naukowe Politechniki Łódzkiej „Chemia”* i „*Chemia Spożywcza*”, *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej „Chemia”*, *Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej „Chemia”*, *Zeszyty naukowe Politechniki Warszawskiej „Chemia”*.

Otrzymano 3.IX.55

Nowsze osiągnięcia w dziedzinie analizy elementarnej związków organicznych

B. Bobrański

Akademia Medyczna, Wrocław

543.84

Mało jest działów analizy chemicznej, które by w rozwoju chemii jako nauki odegrały tak doniosłą rolę, jak ilościowa analiza elementarna związków organicznych, mało jest również metod analitycznych, które by w równym stopniu, jak analiza elementarna, były przez 120 lat z górą przedmiotem wnikliwych badań, zmierzających do szczegółowego poznania źródeł błędów i do opracowania metody analitycznej o najwyższej doskonałości, nie wymagającej dużego nakładu pracy i jak najmniej zależnej od indywidualnej zręczności analityka.

Najważniejsze z oznaczeń wykonywanych w analizie elementarnej, oznaczenie węgla i wodoru, było przedmiotem największej liczby prac. Jakkolwiek zasada spalania substancji organicznej, na której opiera się to oznaczenie, podana przez Gay Lussaca, Thénarda i Berzeliusa, nie uległa zasadniczej zmianie, w budowie aparatury wprowadzono znaczne udoskonalenia, które wydatnie zwiększyły dokładność wyników analitycznych, przy równoczesnym 100-krotnym zmniejszeniu ilości substancji potrzebnej do wykonania analizy.

Udoskonalenie przez Liebiga⁴¹⁾ w roku 1831 aparatury do spalań stanowiło pierwszy, duży krok naprzód, który umożliwił stosowanie ilościowego rozbioru związków organicznych w szerokiej skali. Z wielu dalszych prac w tej dziedzinie, największe znaczenie mają pionierskie prace Pregla^{50, 51)} nad dostosowaniem aparatury Liebiga do skali mikrochemicznej. Opracowana przez Pregla aparatura (r. 1912) umożliwiła wykonywanie analizy 100-krotnie mniejszych ilości substancji z dokładnością nie mniejszą niż w makroaparacie Liebiga i licznych jego modyfikacjach, niezależnie od znacznego skrócenia

czasu analizy, oszczędnego zużycia odczynników i wygodniejszej pracy analityka.

Obok metod mikrochemicznych, zwanych także miligramowymi, opracowano tzw. metody półmikrochemiczne, zwane także centygramowymi, przy których ilość potrzebnej do analizy substancji wynosi około 20 mg. Metody te, starsze historycznie od miligramowych, bo zapoczątkowane pracami Collie¹²⁾ oraz Puget i Chouchak⁵²⁾, pozwalają na używanie zamiast mikrowagi wymagającej bardzo starannej obsługi znacznej wagi analitycznej ważącej z dokładnością do 0,1 mg, a ponadto nie stawiają dużych wymagań o ile chodzi o zręczność i wprawę analityka.

Metody miligramowe oraz centygramowe wyparły z użycia praktycznie zupełnie makrometodę Liebiga i jej modyfikacje.

Prace Pregla przyczyniły się do poznania właściwości fizycznych i chemicznych materiałów i środków pomocniczych używanych do budowy aparatury do analizy elementarnej. Odkryły one niedoskonałość tych materiałów i zapoczątkowały obszerne studia nad źródłami błędów w analizie elementarnej, prowadzone głównie przez Lindnera od roku 1926⁴²⁾ oraz przez Boëtiusa⁸⁾ a także przez innych. Studia te wykazały, że dwutlenek ołowiu używany do absorpcji tlenków azotu przy spalaniu substancji zawierających azot jest najważniejszym źródłem błędów. Absorbuje on na swej powierzchni bezwodnik węglowy powstający przy spalaniu. Jeśli podczas analizy powstanie skutek niezupełnego spalania pewna ilość CO lub NO, dwutlenek ołowiu ulega pod działaniem tych związków redukcji na niższe tlenki ołowiu, które wiążą trwale bezwodnik węglowy. Ponadto dwutlenek ołowiu zatrzymuje wo-

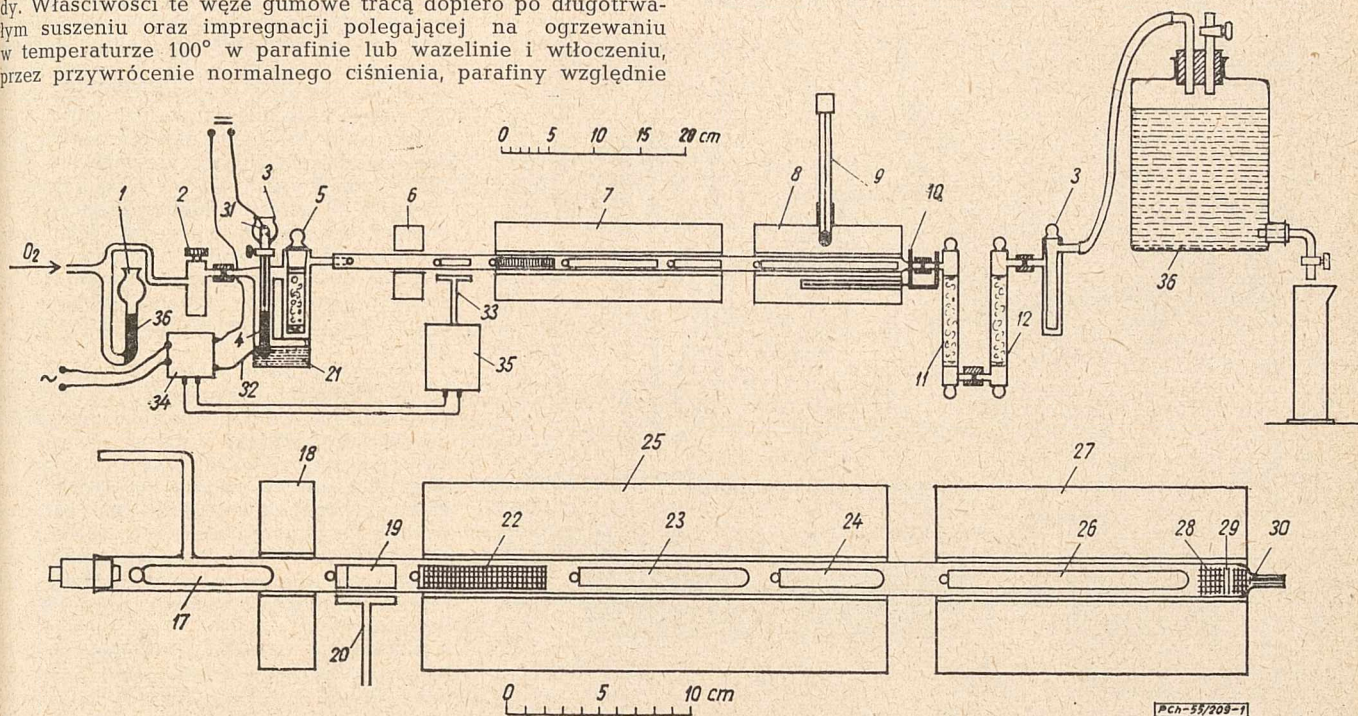
dę powstającą w wyniku spalania i to proporcjonalnie do jej ilości. Wodę tę dwutlenek ołowiu oddaje powoli gazom przepływającym przez rurę.

Jest to przyczyną poważnych błędów w oznaczaniu wodoru. Podobnie higroskopijny jest tlenek miedzi, używany jako środek utleniający.

Spśród wielu środków, które proponowano zamiast dwutlenku ołowiu^{17, 19, 28}), najlepszym okazał się dwutlenek manganu, zaproponowany przez Belchera i Ingrama³). Wypełniony tym związkami aparat absorpcyjny umieszcza się nie w rurze do spaleń, lecz między aparatem do absorpcji wody a aparatem do absorpcji bezwodnika węglowego. Ten sposób absorpcji tlenków azotu daje jednakże dobre wyniki tylko przy spalaniu w strumieniu tlenu o szybkości wielokrotnie większej od normalnie stosowanej. Przy normalnej szybkości przepływającego przez rurę tlenu uzyskuje się za wysokie wyniki wskutek kondensacji kwasu azotowego w aparacie do absorpcji wody, mimo zalecanego przez autorów ogrzewania przedniej części tego aparatu do temperatury około 100°.

Węże gumowe, używane do łączenia poszczególnych części aparatury, oddają do tlenu gazy organiczne, a poza tym są przepuszczalne zarówno dla bezwodnika węglowego jak wody. Właściwości te węże gumowe tracą dopiero po długotrwałym suszeniu oraz impregnacji polegającej na ogrzewaniu w temperaturze 100° w parafinie lub wazelinie i wtłoczeniu, przez przywrócenie normalnego ciśnienia, parafiny względnie

raturze Pregla, zatyczkę azbestową przepuszczającą 4–5 ml gazu na minutę przy stałej różnicy ciśnień po obydwu stronach tej zatyczki. Przy ogrzewaniu substancji organicznej w atmosferze tlenu wydzielają się pary względnie gazy organiczne, azot elementarny, chlorowce i chlorowcowodory, a przy spalaniu wodoru rośnie ilość cząstek gazów, ponieważ ze związanego chemicznie wodoru tworzy się cząsteczka pary wodnej. Wszystko to wywołuje wzrost ciśnienia w rurze do spaleń, który jest ściśle uzależniony od charakterystycznego dla każdej substancji zachowania się przy ogrzewaniu. Zmiany ciśnienia w rurze do spaleń wykorzystane zostały za pośrednictwem specjalnie zbudowanego termoregulatora manometrycznego do regulacji dopływu gazu do palnika umieszczonego stale pod substancją zawartą w rurze. Ten sposób regulacji spalania posiada bezwzględnie wyższość nad od dawna stosowanymi aparatami zawierającymi urządzenie zegarowe poruszające palnik gazowy lub grzejnik elektryczny w kierunku substancji oraz rozżarzonego wypełnienia rury^{49, 53, 53, 54, 56 58, 10, 72}), przy których intensywność ogrzewania substancji jest jednakowa, bez względu na zachowanie się substancji przy ogrzewaniu. Pomysł automatycznej regulacji spalania przez wykorzystanie zmian ciśnienia w rurze do spaleń wyzyskany został



Rys. 1. Schemat aparatury Bobrańskiego do oznaczania węgla i wodoru metodą centygramową z automatyczną regulacją procesu spalania. 1 — rてciowy regulator ciśnienia, 2 — wentyl iglicowy 3 — aparat spełniający rolę kontaktu, manometru i oczyszczalnika, 4 — manometr, 5 — oczyszczalnik wypełniony askarytem; 6, 7 — grzejnik elektryczny do temperatury ok. 700°; 8, 27 — grzejniki elektryczne do 190–200° automatycznie regulowane, 9 — tomometr kontaktowy; y; 10 — pręt miedziany ogrzewający koniec rury i boczną rurkę aparatu do absorpcji wody, 11 — aparat absorpcyjny wypełniony bezwodnym chlorkiem kobaltowym; 12 — aparat absorpcyjny wypełniony askarytem; 13 — aparat zabezpieczający wypełniony askarytem; 14 — koreczek kauczukowy sporządzony z węża i precjka szklanego; 15, 16 — boczną rurką doprowadzającą oczyszczony tlen; 17 — wkładka szklana, 18, 25 — grzejniki elektryczne do temperatury ok. 700°; 19 — czółenko z substancją, 20, 33 — elektroda generatora wysokiej częstotliwości; 21 — rozcieńczony kwas siarkowy; 22 — siatka platynowa, 23 — czółenko z tlenkiem miedzi osadzonym na pumeksie, 24 — czółenko ze srebrem metalicznym, 26 — czółenko z dwutlenkiem ołowiu na pumeksie, 28, 30 — siatka srebrna, 29 — zatyczka azbestowa, 31, 32 — elektrody platynowe, 34 — przełącznik rてciowy; 35 — generator wysokiej częstotliwości, 36 — rてć, 37 — flaszka Mariotta.

wazeliny w pory, z których wydalone zostały zawarte w kauczuku gazy.

Ilościowy przebieg spalania jest uwarunkowany obecnością stałego nadmiaru tlenu w przepływającej przez rurę do spaleń mieszaninie gazów. Warunek ten starał się spełniać Dennstedt^{14, 15}) przez wprowadzanie tlenu do rury dwoma przewodami. W aparaturze jego jeden strumień tlenu unosi pary względnie gazy wydobywające się z ogrzewanej substancji, drugi zaś rozcieńcza powstałą mieszaninę palną. Urządzenie Dennstedta wymaga bardzo uważnej regulacji dopływu tlenu dwiema drogami, wykonywanej ręcznie przez analityka. Aparatura Dennstedta została zaadaptowana do mikroanalizy przez Funka²²).

W dążeniu do doskonalszego rozwiązania zagadnienia stałego składu palnej mieszaniny gazów, autor niniejszego artykułu wprowadził po raz pierwszy w mikroanalizie automatyczną regulację spalania, kierowaną przez samą substancję, a więc niezależną od zręczności analityka^{4, 5, 60, 61}). W tym celu wykorzystane zostały zmiany ciśnienia zachodzące w czasie spalania w rurze do spaleń. Rura do spaleń zawiera, tak jak w apa-

10 lat później przez F. O. Fischera²⁰) przy konstrukcji elektrycznego automatu do spaleń. Aparat Fischera mieści jednak w sobie zasadniczy błąd konstrukcyjny polegający na tym, że bezwładność cieplna ogrzewanej części aparatury jest zbyt duża. Obniżenie temperatury spirali grzejnej, nawiniętej na część rury zawierającą substancję, daje w efekcie osłabienie ogrzewania dopiero po dłuższym czasie. Substancja jest jeszcze przez pewien czas nadal ogrzewana nie tylko przez spiralę, ale także przez rozgrzaną rurę szklaną, a to wywołuje za szybkie ulatnianie się substancji i spadek nadmiaru tlenu w gazach.

Aby usunąć tę wadę należało zredukować do minimum bezwładność cieplną ogrzewanej części aparatu. W tym celu autor niniejszego artykułu⁶) zbudował całkowicie zelektryfikowany automat do spaleń (rys. 1), w którym czółenko do spaleń o ciężarze około 1 g ogrzewane jest przez zbliżenie elektrody generatora prądów wysokiej częstotliwości. Wzrost ciśnienia w rurze powoduje za pośrednictwem prostego w konstrukcji kontaktu i przełącznika rてciowego wyłączenie prądu dopływającego do generatora i natychmiastowe przerwanie ogrzewa-

nia. Urządzenie to umożliwia automatyczną regulację procesu spalania z nieosiągalną przedtem precyzją. Ciśnienie w rurze do spalań jest praktycznie stałe przez cały czas spalania, co gwarantuje również stały nadmiar tlenu. Dzięki temu odpada ręczna regulacja spalania, a to skraca czas właściwego spalania substancji (ok. 20 mg) do 5 — 15 minut (bez czynności dodatkowych). Urządzenie to umożliwia wygodne spalanie także łatwo lotnych i łatwo rozkładających się przy ogrzewaniu substancji.

Wypełnienie rury do spalań starano się jak najbardziej uprościć. Wymienione wyżej wady tlenku miedzi i dwutlenku ołowiu uwydatniają się w analizie w stopniu proporcjonalnym do ilości tych substancji umieszczonych w rurze do spalań. Ilość ta może być wydawnie zredukowana przez osadzenie zarówno tlenku miedzi jak dwutlenku ołowiu na pumeksie i umieszczenie ich na czółenkach wsuwanych do rury do spalań⁶⁾. Daje to równocześnie tę korzyść, że zużyty dwutlenek ołowiu można łatwo wymienić bez rozbierania aparatury.

Aparatura do spalań została udoskonalona przez zastosowanie rurowych pieców elektrycznych zbudowanych z dwóch części o półkolistym przekroju, dających się w każdej chwili otwierać, przy czym wnętrze rury jest całkowicie widoczne. W miejsce psującej się i niewygodnej w użyciu łaźni termo-

Na szczególną uwagę zasługują zalecane w czasach najnowszych metody spalań w pustej rurze kwarcowej bez katalizatorów lub utleniaczy. Sposób taki zastosowano po raz pierwszy przy analizie węgla⁶²⁾, później metody spalania w pustej rurze opracowano w skali miligramowej i centygramowej w odniesieniu do wszelkich związków organicznych^{1, 2)}. Spalanie odbywa się w strumieniu tlenu przepływającego przez rurę z szybkością 40 — 50 ml na minutę, a zatem prawie 10-krotnie większą niż w metodach klasycznych, rura zaś ogrzewana jest do temperatury około 1000°. Prace radzieckiej autorki K o r s z u n³⁷⁾ wskazują na to, że taki sposób spalania daje tylko wówczas wyniki dodatnie, jeśli substancję organiczną podda się najpierw pirolizie, a następnie spala produkty pirolizy. Na tej zasadzie opiera się metoda spalań opracowana przez K o r s z u n i G e l m a n³⁸⁾.

Mimo doskonałości metod spalań na drodze suchej, nie mogą one być stosowane do wszystkich bez wyjątku substancji. Związki o własnościach wybuchowych, związki zawierające metale alkaliczne lub ziem alkalicznych, połączenia zawierające As, Bi, B, Ta nie mogą być analizowane tą metodą. W takich związkach oznacza się tylko węgiel na drodze mokrej. Opracowana w roku 1891 przez M e s s i n g e r a⁴⁴⁾ metoda spalań na mokro, jako też liczne jej modyfikacje stosujące

mieszaninę chromową jako środek utleniający, nie gwarantowały zupełnego spalania. Dlatego też zawierające CO gazy uchodzące z kolbki, w której przeprowadza się spalanie, trzeba było dodatkowo prowadzić przez krótką rurę do spalań z rozżarzonym tlenkiem miedzi. Dopiero wprowadzenie w r. 1940 przez V a n S l y k e'a i współpracowników^{66, 67)} jako czynnika spalającego mieszaniny kwasu chromowego i jodowego w środowisku bezwodnym, złożonym z dymiącego kwasu siarkowego i kwasu fosforowego, pozwoliło na zupełne spalanie substancji bez dodatkowego spalania na drodze suchej.

Oznaczanie azotu metodą D u m a s opracował w skali miligramowej P r e g l⁵¹⁾. Zaproponowana przez niego aparatura została udoskonalona dzięki licznym pracom doświadczalnym. Zamiast aparatu Kippa dostarczającego bezwodnik węglowy coraz częściej stosuje się obecnie albo stały bezwodnik, zawarty w naczyniu Dewara (termosie)^{13, 25, 47, 50, 56)}, albo też butlę z bezwodnikiem węglowym po wydaleniu z niej resztek azotu przez wypuszczenie części zawartości⁵⁵⁾.

Dokładność określenia objętości powstałego przy spalaniu azotu można zwiększyć przez użycie zamiast zwykłego mikroazotometru azotometru rtęciowego. Azotometr taki jest pozbawiony podziałki. Objętość azotu określa się wówczas przez zważenie z dokładnością do 1 mg objętości rtęci równej objętości azotu^{11, 35)}. Dzięki temu unika się najważniejszych błędów oznaczenia gazometrycznego, jak błędy wynikające z niedokładności kalibracji azotometru, przyczepności roztworu ługu do szkła, zanieczyszczania roztworu ługu substancjami pochodzącymi z węży kauczukowych itp.

Wiele pracy poświęcono zagadnieniu spalania substancji, które dają za niskie wyniki przy oznaczeniach azotu. Związki takie (niektóre związki heterocyklowe) pozostawiają przy spalaniu koks zawierający chemicznie związany azot, lub też wydzielają przy ogrzewaniu metan (związki zawierające długie łańcuchy alifatyczne), nie ulegający pełnemu spalaniu na bezwodnik węglowy w warunkach metody Dumas. K i r s t e n^{30, 32, 33, 34)} opracował nową metodę oznaczania azotu umożliwiającą uzyskanie poprawnych wyników także przy analizie takich substancji. Polega ona na spalaniu w rurze kwarcowej w temperaturze 1050° w strumieniu CO₂. Reakcja spalania przebiega wówczas według równania $C + CO_2 = 2 CO$. Powstały tlenek węgla utlenia się hopkalitem w 100° na CO₂. Rys. 2 przedstawia schematycznie aparaturę Kirstena. Zamiast tlenku miedzi i miedzi metalicznej rura zawiera tlenek niklu i nikiel metaliczny. Dzięki tym zmianom unika się równocześnie źródeł błędów występujących w metodzie analizy według Dumas, wynikających stąd, że miedź metaliczna ogrzana do czerwoności redukuje bezwodnik węglowy na tlenek wę-

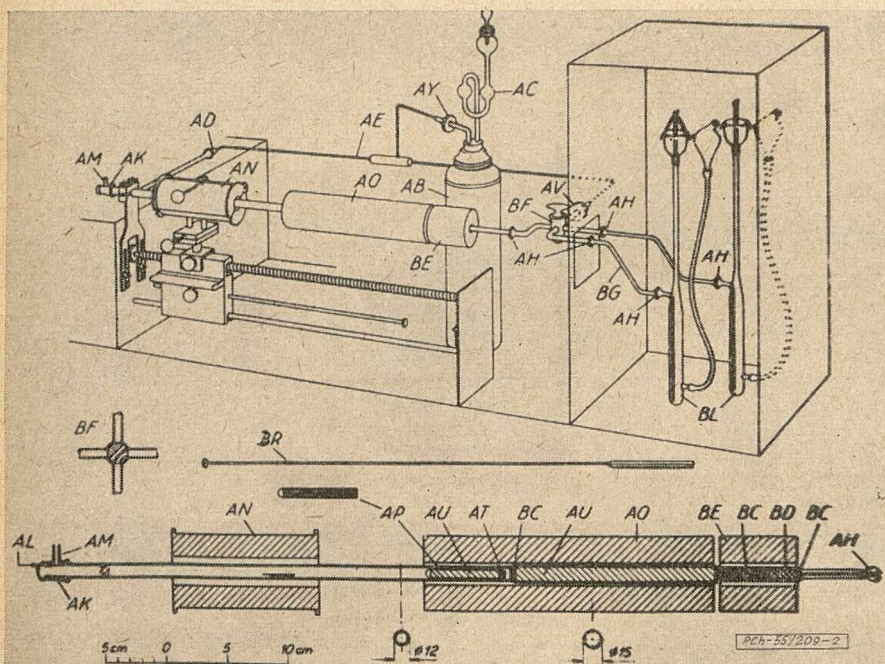


Fig. 6.

Rys. 2. Aparatura Kirstena do oznaczania azotu. AB — flaszka termosowa ze stałym bezwodnikiem węglowym, AC — rurka fermentacyjna, AD — szlif kuliści z wkładką kapilarną regulującą szybkość przepływu bezwodnika węglowego, AE — giętka rura miedziana, AH — połączenie za pomocą szlifów kuliści (kolankowego), AK — kapka zamykająca rurę do spalań, AL — wgłębienie w szlifie rdzeniowym, AM — boczna rurka do wypuszczania CO₂ na zewnątrz, AN — grzejnik elektryczny, AO — piec elektryczny, AP — kapsułka z NiO, AU — tlenek niklu, AV — płaski szlif z wkładką kapilarną do regulacji przepływu CO₂ w kierunku odwrotnym, AY — płaski szlif metalowy, BC — azbest, BD — hopkalit, BE — grzejnik ogrzewający hopkalit, BF — kran czterodrożny, BG — kapilary szklane, BL — mikroazotometry, BR — łyżeczka na długim trzonku do wkładania kapsułki do rury do spalań.

statowej do ogrzewania PbO₂ wypełnionej cieczą, np. frakcją nafty wrzącą w 190 — 200°, zastosowano automatycznie regulowany elektryczny grzejnik rurowy.

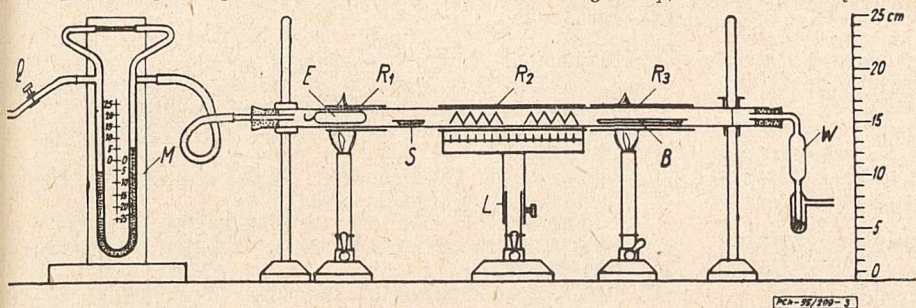
Do absorpcji bezwodnika węglowego powszechnie stosuje się obecnie zamiast wapna sodowanego tzw. askaryt, który można przyrządzić przez stapianie azbestu z ługiem sodowym. Środek ten wykazuje znacznie większą zdolność pochłaniania bezwodnika węglowego niż wapno sodowane, a ponadto w miarę zużywania się zmienia zabarwienie z szarego na czysto białe. Ponieważ prężność pary wodnej nad askarytem jest taka sama jak nad chlorkiem wapniowym wysuszonym w próżni w 200°, w aparacie absorpcyjnym nie trzeba poza askarytem umieszczać dodatkowo żadnych środków suszących.

Do absorpcji wody stosuje się poza chlorkiem wapniowym coraz częściej bezwodny nadchloran magnezu (Anhydron) lub bezwodny siarczan wapniowy (Drierit). Jeszcze wygodniejszy w użyciu okazał się używany przez autora tego artykułu bezwodny chlorek kobaltawy⁶⁾ zmieniający barwę w miarę zużywania się z niebieskiej na różową.

gla, tlenek miedzi zaś w temperaturze ciemnego żaru rozszczepia się częściowo na miedź i tlen, co razem powoduje za wysokie wyniki oznaczeń azotu.

Aparatura do oznaczania azotu doznała udoskonalenia przez zastosowanie podwójnego doprowadzania bezwodnika węglowego do rury do spalań: normalnego od źródła CO_2 w kierunku azotometru i przeciwnego — od strony dzioba rury do spalań w kierunku otwieranego jej końca. Urządzenie to, zaproponowane przez Dexheimera¹⁶⁾, zapobiega wtargnięciu powietrza przy otwarciu rury z jednej strony i umożliwia dzięki temu wprowadzenie do rury substancji na czółenku bez potrzeby wyłączania rury i ponownego wypierania z niej powietrza bezwodnikiem węglowym. Dzięki temu urządzeniu można wykonywać jedno spalanie bezpośrednio po drugim, bez czekania aż rura ostygnie. Daje to znaczną oszczędność czasu, co ma duże znaczenie przy oznaczeniach seryjnych.

Druga, klasyczna metoda oznaczania azotu, metoda Kjeldahla, ma zastosowanie głównie w odniesieniu do materiału biologicznego. Jakkolwiek zakres jej stosowalności ustępuje nadal udoskonalonej metodzie Dumas, wprowadzone w ciągu kilkunastu ostatnich lat uzupełnienia uczyniły z niej jedną z najdokładniejszych i najłatwiejszych w wykonaniu metod analitycznych. Jak wiadomo, związki zawierające wiązania N—O oraz N—N nie dają w klasycznym postępowaniu Kjeldahla poprawnych wyników oznaczeń azotu. Dodatek glikozy,



Rys. 3. Aparatura do oznaczania chloru i bromu metodą centygramową według Bobrańskiego. Q — ściskacz śrubowy, M — reometr, E — wkładka szklana, S — czółenko z substancją, R₁, R₂, R₃ — rury miedziane, B — czółenko porcelanowe z węglanem baru, W — płuczka kontrolna z azotanem srebra.

jak stwierdzili Elek i Sobotka¹⁸⁾, umożliwia rozszerzenie zastosowania metody Kjeldahla także na związki nitrowe. Związki zawierające wiązania N—N dają się analizować metodą Kjeldahla po uprzedniej redukcji jodowodorem według Friedricha²¹⁾.

Aparatura używana do oznaczeń metodą Kjeldahla nie doznała zasadniczych zmian. Najbardziej rozpowszechniony jest nadal aparat Parnasa i Wagnera⁴⁸⁾. Zbudowano również aparaty zupełnie pozbawione połączeń kauczukowych. Aparaty takie, w których poszczególne części szklane połączone są w jedną całość, są zbyt łamliwe i dlatego mało godne polecenia. Bardziej celowe jest stosowanie aparatów zawierających doszlifowaną kolbę do destylacji, która równocześnie służy jako kolba rozkładowa⁶³⁾. Przy oznaczeniach seryjnych wygodny jest aparat Budziszewskiego⁹⁾, w którym destylacja amoniaku odbywa się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Oznaczenie oddestylowanego amoniaku może być ułatwione przez absorpcję w nasyconym wodnym roztworze kwasu borowego i odmiareczkowanie 0,1 n kwasem solnym wobec wskaźników mieszanych, np. wskaźnika Ma i Zuazaga⁴³⁾, składającego się z 0,1% roztworu zieleni bromokrezolowej i 0,1% roztworu czerwieni metylowej. Odpada dzięki temu kłopotliwe nastawianie i przechowywanie miarowego roztworu ługu sodowego oraz stosowanie roztworów wzorcowych kwasu borowego zadanych czerwienią metylową, których przy dokładnej pracy trzeba używać dla określenia punktu równoważnikowego przy miareczkowaniu w obecności czerwieni metylowej.

Oznaczenie chlorowców i siarki wykonywano wieloma sposobami. Klasyczna metoda Cariusa, polegająca na ogrzewaniu substancji z kwasem azotowym pod ciśnieniem, mimo różnych udoskonalen^{46, 49, 69)}, które czynią ją mniej uciążliwą, należy dziś do rzadko stosowanych. Oznaczenie chlorowców przeprowadza się najczęściej przez spalanie katalityczne w tlenie. Powstałe przy spalaniu chlorowce i chlorowcowodory pochłania się w roztworze wodorosiarczyny i węglanu sodowego. O wiele bardziej celowe jest zastosowane przez autora tego artykułu absorbowanie produktów spalania w rurze do spalań, w której umieszcza się czółenko porcelanowe zawiera-

jące węglan baru ogrzany do ciemnej czerwieni⁷⁾ (rys. 3). Umożliwia to bezpośrednie oznaczenie zaabsorbowanego chlorowca przez miareczkowanie przy pomocy azotanu srebra wobec wskaźników adsorpcyjnych. Absorpcję chlorowców, jak Cl i Br, można również przeprowadzić ilościowo, stosując węglan sodowy²⁹⁾.

W oznaczaniu jodu dużym osiągnięciem jest metoda opracowana przez Leiperta⁴⁰⁾ i Münsterera⁴⁵⁾, polegająca na katalitycznym spalaniu substancji organicznej wobec platyny i absorpcji jodu w roztworze bromu w kwasie octowym, przy czym jod utlenia się na kwas jodowy. Po redukcji bromu kwasem mrówkowym dodaje się jodku potasowego i wydzielony jod miareczkuje tiosiarczanem sodowym, przy czym jednym gramoatomowi jodu zawartego w substancji odpowiada 6 gramoatomów jodu przy miareczkowaniu.

Metody polegające na stapianiu substancji ze środkami utleniającymi w aparatach zamkniętych (bomba Parra), jakkolwiek często stosowane, dają wyniki mało dokładne, przede wszystkim ze względu na konieczność stosowania przy nich ilości odczynników wielokrotnie przewyższających ciężar analizowanej substancji, co stwarza możliwości wprowadzenia zanieczyszczeń i zmusza, przy dokładnej pracy, do wykonywania ślepej próby.

Sposoby mineralizacji substancji organicznej przy oznaczaniu siarki są takie same, jak przy oznaczaniu chlorowców.

I tu również pierwszeństwo należy przyznać spalaniu katalitycznemu w tlenie, jako metodzie nadającej się do najbardziej ogólnego stosowania. Powstały bezwodnik siarkowy można ilościowo absorbować w rurze do spalań, umieszczając w niej metaliczne srebro^{59, 27, 1, 68)}, lub też ogrzany do 450° węglan sodowy na czółenku. Nie wchodząc szczegółowo w najrozmaitsze sposoby oznaczania siarki obecnej w produktach spalania w postaci jonu SO_4^{2-} , należy stwierdzić, że na tym odcinku nie było w czasach nowszych osiągnięć, które miałyby znaczenie zasadnicze.

Metody oznaczania siarki (a także chlorowców) oparte na katalicznej redukcji nie dają się stosować ogólnie, a po-

nadto dają w wielu przypadkach błędne wyniki³¹⁾. Trudnościom tym starał się zaradzić Kirsten³¹⁾ przeprowadzając najpierw spalanie katalityczne substancji organicznej zawierającej siarkę, a następnie dopiero poddając produkty spalania katalitycznej hydrogenizacji. Postępowanie to jednak wymaga użycia skomplikowanej aparatury.

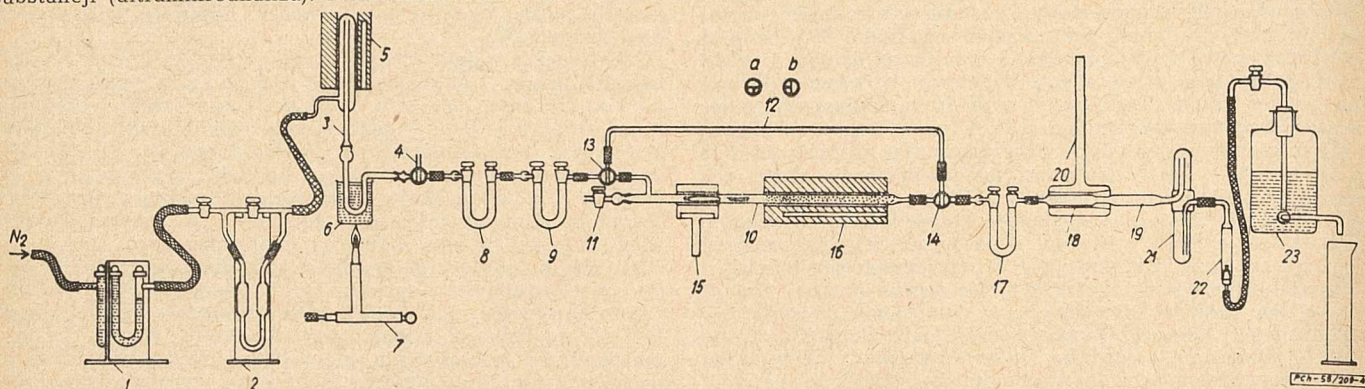
Zawartość tlenu w substancjach organicznych była do niedawna obliczana jako różnica między sumą zawartości pozostałych pierwiastków a liczbą 100. W ten sposób zawartość tlenu określano z dużym błędem doświadczalnym, na który składała się suma błędów popełnionych przy oznaczaniu wszystkich pozostałych pierwiastków wchodzących w skład związku. Pierwszą użyteczną metodę bezpośredniego oznaczenia tlenu podał w roku 1939 Schütze⁵⁷⁾. Substancję rozkłada się w rurze kwarcowej w atmosferze azotu czystego w temperaturze 1000°. Powstałe gazy, które zawierają tlen chemicznie związany, przepuszczają się przez warstwę węgla ogrzanego do 1000°, przy czym cała ilość tlenu przechodzi w tlenek węgla, który w dalszej części aparatury utlenia się ilościowo za pomocą J_2O_5 na bezwodnik węglowy, a ten oznacza grawimetrycznie. Metodę Schützeego opracowaną w skali centygramowej dostosował do analizy miligramowej Zimmermann⁷⁰⁾. U n t e r z a u c h e r^{64, 65)} udoskonalił sposób Zimmermanna oznaczając nie bezwodnik węglowy, lecz powstały w wyniku redukcji J_2O_5 jod ($\text{J}_2\text{O}_5 + 5 \text{CO} = 5\text{CO}_2 + \text{J}_2$) przy pomocy metody Leiperta. Poza tym podniósł on temperaturę warstwy węgla do 1120°, osiągając przez to w każdym przypadku ilościowy przebieg reakcji gazów zawierających tlen z węglem. Duże znaczenie w oznaczaniu tlenu posiada ilośćowa uwolnienie azotu od śladów tlenu. Najlogiczniejsze rozwiązanie tego zagadnienia podała Korszun³⁶⁾ stosując te same reakcje, które odbywają się we właściwym oznaczaniu.

Azot przepuszcza się przez warstwę węgla ogrzanego do 1150° a następnie przez aparaty absorbujące wodę i bezwodnik węglowy (rys. 4).

Ilościowa analiza organiczna w dzisiejszym swym stanie nie jest dziełem jednego człowieka. Jest ona wynikiem pracy dwóch pokoleń chemików. Praca nad dalszym udoskonaleniem metod ilościowej analizy elementarnej związków organicznych

trwa nadal i to w kierunku: (1) jeszcze dokładniejszego poznania przyczyn błędów i opracowania sposobów ich uniknięcia i (2) dalszego zmniejszenia ilości potrzebnej do analizy substancji (ultramikroanaliza). Praca nad udoskonaleniem me-

35. Koch C. W., Simonson T. R., Tashinian V. H., *Anal. Chem.*, **21**, 1133 (1949)
36. Korszun M., *Zawodskaja Łab.* **10**, 241 (1941); *Trudy Komissji po analiticheskoj chimji AN SSR*, **1**, 168 (1947)



Rys. 4. Aparatura Korszun do oznaczania tlenu w związkach organicznych. 1 — U-rurki osuszające, 2 — reometr, 3 — przyrząd do oczyszczania azotu, 4, 13, 14 — krany trójdrożne, 5, 16 — piece elektryczne wysokotemperaturowe, 6 — łaźnia glicerynowa, 7 — mikropalnik, 8, 9 — U-rurki, 10 — kwarcowa rurka do rozkładu pirolitycznego substancji, 11 — doszlifowany kołpaczek z kraniem, 12 — przewód do wprowadzania azotu w kierunku odwrotnym; 15 — palnik gazowy z nasadką; 18 — aparat z J_2O_5 ; 19 — aparat pochłaniający jod; 20 — łaźnia termostatowa, 21 — aparat absorpcyjny wypełniony askarytem, 22 — rurka zabezpieczająca, 23 — flaszka Mariottea.

tod ilościowej analizy elementarnej związków organicznych stanowi dziś poważny dział chemii analitycznej i chemii organicznej.

Prace w tym zakresie w znacznie większym stopniu przyczyniły się do rozwoju chemii organicznej niż niektóre spekulacje teoretyczne. Można przewidzieć, że dalszy ich rozwój wydatnie ułatwi i udoskonali metody pracy badawczej w zakresie chemii organicznej.

Otrzymano 27.VI.55.

Literatura

1. Belcher R., Spooner C. E., *J. Chem. Soc.*, (1943), 313
2. Belcher R., G. Ingram, *Anal. Chim. Acta* **4**, 118 (1950)
3. Belcher R., Ingram G., *Anal. Chim. Acta*, **4**, 24 (1950)
4. Bobrański B., *Centigramowa analiza elementarna*, Lwów 1928
5. Bobrański B., Sucharda E., *Roczn. Chem.*, **8**, 290 (1928)
6. Bobrański B., *Roczn. Chem.* (w druku)
7. Bobrański B., *Z. anal. Chem.*, **84**, 225 (1931)
8. Boötius M., *Ueber die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes*, Berlin 1931
9. Budziszewski A., *Roczn. Chem.*, **28**, 145 (1954)
10. Clark R. O., Stillson G. H., *Anal. Chem.*, **19**, 423 (1947)
11. Clarke R. G., Winans W. R., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **14**, 522 (1942)
12. Collie J. N., *J. Chem. Soc.*, **85**, 1111 (1904)
13. Conard J., *Chem. Education* **13**, 539 (1936)
14. Dennstedt, S. M., *Ber.* **38**, 240 (1905)
15. Dennstedt S. M., *Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse*, Hamburg 1906
16. Dexheimer L., *Z. anal. Chem.* **58**, 13 (1919)
17. Dombrowski A., *Mikrochemie*, **28**, 125, 136 (1940)
18. Elek A., Sobotka H., *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 501 (1926)
19. Elving P. J., McElroy, *Ind. Eng. Chem.*, (Anal. Ed.), **13**, 660 (1941)
20. Fischer F. O., *Anal. Chem.*, **21**, 827 (1949)
21. Friedrich A., *Z. physiol. Chem.*, **216**, 68 (1933)
22. Funk C., *Mikroanalyse nach der Mikro-Dennstedtmethode*, München 1925
23. Hallet L. T., *Ind. Eng. Chem.*, (Anal. Ed.), **10**, 101 (1938)
24. Hammond W. A., Withrow J. R., *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 653 (1933)
25. Hershberg E. B., Wellwood G. W., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **9**, 303 (1937)
26. Horeischy K., Dreher I., Hoffmann-Ostenhof O., *Mikrochemie*, **33**, 221 (1947)
27. Huffman E. W. D., *Ind. Eng. Chem.*, (Anal. Ed.), **12**, 53 (1940); *Z. anal. Chem.* **123**, 30 (1942)
28. Irimescu I., Popescu B., *Z. anal. Chem.*, **128**, 185 (1948)
29. Jureček M., Vecera M., *Chem. Listy*, **46**, 620 (1952)
30. Kirsten W., *Anal. Chem.*, **19**, 925 (1947)
31. Kirsten W., *Mikrochemie*, **35**, 174 (1950)
32. Kirsten W., *Anal. Chem.*, **22**, 358 (1950)
33. Kirsten W., *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, **40**, 121 (1952)
34. Kirsten W., *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, **39**, 245 (1952)
37. Korszun M., *Z. anal. Chim.*, **7**, 96 (1952)
38. Korszun M. O., Gelman N. E., *Nowyje metody elementarnogo mikroanaliza*, Moskwa—Leningrad 1949
39. Kuck J. A., Griffel M., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **12**, 171 (1940)
40. Leipert Th., *Mikrochemie, Pregl-Festschrift*, (1929), 266
41. Liebig J. Pogg. *Annal.*, **21**, 1 (1831)
42. Lindner J., *Ber.* **59**, 2561, 2806 (1926); **60**, 124 (1927); **63**, 949, 123, 1396, 1672 (1930); **64**, 1560 (1931); **65**, 1696 (1932); **67**, 1652 (1934)
43. Ma T. S., Zuazaga G., *Ind. Eng. Chem.*, (Anal. Ed.), **14**, 281 (1942)
44. Messinger J., *Ber.* **23**, 2756 (1890)
45. Münster W., *Mikrochemie*, **14**, 23 (1933)
46. Niederl I. B., Baum H., McCoy I. S., Kuck I. A., *Ind. Eng. Chem.*, (Anal. Ed.), **12**, 428 (1940)
47. Parkin B. A., Fernandez J. B., Braun J. C., Rietz E. G., *Anal. Chem.*, **25**, 841 (1953)
48. Parnas J. K., Wagner R., *Biochem. Z.* **125**, 253 (1921)
49. Pregl F., *Ber.*, **38**, 1434 (1905)
50. Pregl F., *Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden*, Berlin-Wien 1912
51. Pregl F., *Die quantitative organische Mikroanalyse*, Berlin 1916
52. Puget I., Chouchak D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4), **3**, 75 (1908)
53. Reihlen H., *Mikrochemie*, **23**, 285 (1938)
54. Royer G. L., Norton A. R., Sundberg O. F., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **12**, 688 (1940)
55. Royer G. L., Norton A. R., Forster F. J., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **14**, 80 (1942)
56. Schöniger W., *Mikrochemie* **34**, 201 (1949)
57. Schütze M., *Z. anal. Chem.*, **118**, 241 (1939)
58. Steyermark A., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **17**, 523 (1948)
59. Stragand G. L., Safford H. W., *Anal. Chem.*, **21**, 625 (1949)
60. Sucharda E., Bobrański B., *Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen und ebullioskopischen Molekul argewichtsbestimmung*, Braunschweig 1929
61. Sucharda E., Bobrański B., *Semimicro-methods for the Elementary Analysis of Organic Compounds*, London 1936
62. Titow E., *Zawodskaja Łab.* **9**, 853 (1940)
63. Unterzaucher J., *Mikrochem. Festschrift v. Hans Molisch*, (1936), 436
64. Unterzaucher J., *Ber.* **73**, 391 (1940)
65. Unterzaucher J., *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, **26/27**, 706 (1951)
66. Van Slyke D. D., Folch J., *J. Biol. Chem.*, **136**, 509 (1940)
67. Van Slyke D. D., Steele R., Plazin J. P., *J. Biol. Chem.*, **192**, 769 (1951)
68. Vecera M., *Mikrochim. Acta*, (1955) 90
69. White L. M., Kilpatrick M. D., *Anal. Chem.* **22**, 1049 (1950)
70. Zimmermann W., *Z. anal. Chem.*, **118**, 258 (1939)
71. Zimmermann W., *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, **31**, 42 (1943)
72. Zimmermann W., *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, **31**, 149 (1943)

Zastosowanie odczynników organicznych do wytrącania osadów analitycznych na drodze pośredniej (w roztworze jednorodnym)

T. Lipiec

Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej w Łodzi

544-1

W tym roku mija 50 lat od chwili wprowadzenia do analizy związków nieorganicznych historycznego już dzisiaj odczynnika organicznego — dwumetylogliksymu. Został on do analizy wprowadzony przez rosyjskiego uczonego Czugaiewa w r. 1905 i dotychczas jest powszechnie stosowany w najrozmaitszych modyfikacjach.

W ciągu tych kilkudziesięciu lat odczynniki organiczne znalazły szerokie zastosowanie i stanowią jeden z ważniejszych elementów współczesnej analizy, któremu poświęcono setki prac doświadczalnych artykułów i monografii.

Odczynniki organiczne znalazły zastosowanie jako związki kompleksotwórcze, umożliwiając rozwój wielu metod instrumentalnych optycznych i elektrochemicznych, jako wskaźniki, wzorce, rozpuszczalniki itp. W chwili obecnej wiele ośrodków naukowych we wszystkich krajach a zwłaszcza w Związku Radzieckim pracuje bardzo intensywnie w dziedzinie otrzymywania i stosowania odczynników organicznych, badania trwałości powstających związków kompleksowych ich przydatności w analizie i znalezienia odczynników specyficznych dla poszczególnych jonów.

W pracy tej pragnę zwrócić uwagę na coraz szersze zastosowanie odczynników organicznych w przypadku wytrącania osadu w roztworze jednorodnym, wytrącania osadu na drodze pośredniej, co jest u nas na ogół mało stosowane.

Wytrącanie i rozdzielanie trudno rozpuszczalnych osadów jest i dzisiaj jeszcze jednym z najczęściej używanych sposobów w analizie jakościowej i ilościowej, a wynik zależy od rodzaju wytrąconego osadu, który jak wiadomo winien być jednorodny, grubokrystaliczny i wykazywać stały skład chemiczny¹⁾.

Na postać wytrąconego osadu wpływa szereg rozmaitych czynników a mianowicie charakter i stężenie roztworu badanego i odczynnika wytrącającego, kolejność dodawania reagentów, temperatura, czas, mieszanie itp.

W rezultacie wytrącani osad może wykazywać różny stopień czystości różną wielkość cząstek, różny iloczyn rozpuszczalności, barwę i odmianę polimorficzną.

Celem osiągnięcia jak najlepszych wyników pod względem analitycznym starano się usprawnić technikę wytrącania osadów stosowaną najczęściej empirycznie.

Badanie zjawisk fizykochemicznych przebiegających podczas i po wytrąceniu osadów, zapoczątkowane przez Weimarną, Ostwaldą i Kolthoffa wykazały, że istnieje zależność między wielkością cząstek osadu wytrąconego a stężeniem odczynnika i roztworu, jak i temperaturą środowiska.

Towarzyszące wytrącaniu osadu zjawisko „dojrzwiania” osadu, polegające na doskonaeniu się kryształów (zmniejszenie ogólnej powierzchni osadu) oraz cały szereg zjawisk mniej lub bardziej złożonych, ujętych nazwą „starzenia” się osadu wpływa wybitnie na zakres współwytrącania i wytrącania następczego, co znów ma duży wpływ na uzyskanie właściwych wyników analizy²⁾.

Wszystkie te zjawiska stanowią podstawowe zagadnienie teoretyczne chemii analitycznej, o dużym znaczeniu praktycznym i w tym kierunku są prowadzone liczne badania naukowe, ostatnio zwłaszcza przy użyciu izotopów promieniotwórczych, tzw. atomów znaczących³⁾.

Na Międzynarodowym Kongresie Chemii Analitycznej w Oxfordzie w roku 1952, czołowy analityk amerykański pochodzenia holenderskiego M. Kolthoff⁴⁾ omówił metodykę badań procesów zachodzących zwłaszcza już po wytrąceniu osadu i zaproponował klasyfikację głównych typów zjawisk chemicznych i fizycznych związanych z procesem „starzenia” się osadu.

W pewnych przypadkach zanieczyszczenie osadu może być wykorzystane dla wykrywania bardzo małych ilości jonów, których znikoma zawartość nie pozwala na bezpośrednie ich wykrycie.

Tak na przykład małe ilości jonów Ba^{++} i SO_4^{--} , jak podaje Feigl i Aufrecht⁵⁾, mogą być wykryte dzięki tworzeniu się kryształów mieszaných z izomorficznym barwnym $KMnO_4$,

a jak stwierdził Yagoda⁶⁾ istnieje możliwość kolorymetrycznego oznaczenia $2\gamma Be^{++}$ w rozcieńczeniu 1:1 000 000.

Zabarwienia $BaSO_4$, spowodowanego małymi ilościami $KMnO_4$, nie można usunąć nie tylko przez przemycie, ale nawet działaniem takich reduktorów jak SO_2 , kwas szczawiowy, czy H_2O_2 , które w zwykłych warunkach natychmiast odbarwiają roztwór $KMnO_4$. Dowodzi to jak trudno jest uwolnić osad od zawartego w nim zanieczyszczenia.

Podobnie zjawisko współwytrącania pobudzonego, jak je nazywa Feigl, lub zjawisko osadu zbierającego wg Sandella ma duże znaczenie praktyczne przy wykrywaniu małych ilości metali ciężkich. Tak np. osad PbS może być użyty do wykrywania śladów miedzi⁷⁾ a AgS — śladów ołowiu⁸⁾ itp.

Na ogół jednak wszelkie zanieczyszczenia osadu niezależnie od charakteru wpływają ujemnie na bieg analizy utrudniając rozdzielanie grup analitycznych i otrzymywanie czystych osadów.

Stwierdzono przy tym, że ilość składnika współwytrącanego wzrasta w czasie pozostawienia osadów w roztworze macierzystym wskutek współwytrącania następczego.

Aby zmniejszyć zjawisko współwytrącania stosowano różne metody. Do wytrącania nierozpuszczalnych wodorotlenków próbowano stosować zamiast amoniaku i ługu wodne roztwory zasad organicznych, jak guanidyny, piperidyny, dwumetylo-, dwuetylo-, dwupropyl- aminy, pirydyny lub fenylodrazyny, które wytrącają z roztworu obojętnego w obecności soli amonowych, osad ilościowy.

Wodne roztwory zasad organicznych łatwo się rozkładają z wydzieleniem NH_3 i CO_2 i dlatego powinny być świeżo przygotowywane.

Rozpoczęto też próby oparte na stosowaniu specjalnego typu odczynników organicznych. Zagadnienie to polegające na metodzie wytrącania osadu z roztworu jednorodnego opracowane od przeszło 20 lat Willard ze swymi uczniami, wykazując przewagę tej metody otrzymywania osadów analitycznych nad innymi⁹⁾. W metodzie tej do badanego roztworu wprowadzamy odczynnik nie reagujący początkowo z jonami znajdującymi się w roztworze, a więc nie zawierający jonów wytrącających. Wskutek hydrolitycznego rozkładu w podwyższonej temperaturze i towarzyszącemu temu stopniowemu wydzielaniu się produktów rozkładu zmianie ulega pH roztworu, co sprzyja wytrącaniu się osadu lub jednolitemu powstawaniu w całym roztworze „in situ” jonów wytrącających osad.

Tak otrzymany osad powstaje równomiernie i stopniowo w roztworze bez lokalnego przesycenia, co zawsze zachodzi przy dodawaniu odczynnika wytrącającego bezpośrednio chociażby kroplami.

Osad otrzymany na tej drodze wykazuje wiele cech dodatkowych pod względem analitycznym. Wskutek tworzenia się w określonym czasie stosunkowo nielicznych zarodków kryształizacyjnych powstaje osad grubokrystaliczny o stosunkowo małej powierzchni adsorpcyjnej, dzięki czemu daje się dobrze odsączyć i przemyc.

Próby w tym kierunku były robione już dawno, przy czym stosowano np. do wytrącania wodorotlenków lub soli zasadowych zamiast amoniaku tiosiarczan, jodek i jodan potasowy, azotyn sodowy i mocznik, sześciometylenotetraminę lub azotyn amonowy⁹⁾.

Moser zwrócił uwagę na dogodność stosowania tego typu odczynników nie tylko w związku z otrzymywaniem właściwego pH roztworu lecz i właściwego osadu dla celów analitycznych¹⁰⁾.

Większość wspomnianych odczynników reagowała jednak zbyt szybko, by osiągnąć właściwe warunki wytrącania osadu. W wielu przypadkach odpowiednim okazał się mocznik, którego hydroliza pozwala stopniowo podwyższać pH roztworu i dostatecznie wolno wytrącać odpowiedni wodorotlenek lub sól zasadową.



W temperaturze pokojowej hydroliza powyższa przebiega bardzo wolno, wzrasta natomiast w temperaturze 90 — 100° do tego stopnia, że całkowicie zadanie swoje wypełnia. Wydzielający się CO₂ powoduje stałe mieszanie zapobiegając przegrzaniu się roztworu, a NH₃ zobojętnia lub alkalizuje środowisko.

Tak uzyskano np. korzystne warunki wytrącania Al(OH)₃, który ze względu na własności amfoteryczne winien być wytrącany z roztworu o określonym pH (w obecności wskaźnika), a co nie jest konieczne przy wytrącaniu Fe(OH)₃¹¹).

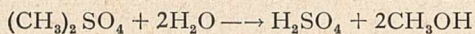
Dobre wyniki otrzymał również Stumpf przy wytrącaniu glinu 8-hydroksychinoliną podnosząc pH roztworu przez hydrolizę mocznika¹²).

Podobnie oddzielenie żelaza od innych kationów pod postacią zasadowego mrówczanu daje się dobrze przeprowadzić przy użyciu mocznika¹³).

Użycie mocznika wpływa na dobre warunki wytrącenia i oddzielenia galu pod postacią zasadowego siarczanu (pH 4—6)¹⁴, szczawianu wapnia i szczawianu magnezu¹⁵), zasadowego siarczanu cyny¹⁶) i chromianu baru wobec strontu¹⁷).

Podwyższenie pH roztworu jest również możliwe na drodze hydrolizy amidów kwasowych jak np. amidu kwasu octowego, który rozkłada się z wydzieleniem CH₃COOH i NH₃ lub kwasu trójchlorooctowego rozkładającego się z wydzieleniem chloroformu i CO₂, co zostało zastosowane przy rozdzielaniu lantanu i praeodymu¹⁸).

Metoda wytrącania pośredniego nie jest ograniczona do procesu zobojętniania. Wskutek hydrolizy odczynnika organicznego można uzyskać stopniowo jony wytrącające. Tak więc kwas amido-sulfonowy NH₂SO₃H i siarczan metylu lub etylu wydzielają podczas hydrolizy jony SO₄²⁻ — jak np.



i znalazły zastosowanie do wytrącania i oddzielania wapnia¹⁹), ołowiu²⁰), baru²¹).

Zastosowano również stopniowe wydzielanie kationu przez rozkład uprzednio zespolonego z wersenianem baru²²) i żelaza²³).

Do wytrącania toru²⁴) i wapnia²⁵) używa się zamiast kwasu szczawowego z dobrym rezultatem szczawianu metylu, a do wytrącania magnezu²⁶) i cynku²⁷) — szczawianu etylu.

Wytrącanie toru przebiega również pomyślnie przy użyciu kwasu czterochloroftalowego w temp. 70°—85° i pozwala na oddzielenie tego pierwiastka od dużej ilości pierwiastków ziem rzadkich zawartych w piasku monacytowym²⁸).

Cyrkon daje w środowisku mocno kwaśnym wybitnie galaretowaty osad fosforanu, natomiast podczas hydrolizy estru metylowego²⁹) lub etylowego³⁰) kwasu fosforowego uzyskuje się osad ciężki dający się dobrze odsączyć i przemycić.

Pośrednie wytrącanie osadu można również uzyskać przez stopniowe utlenianie dodanego odczynnika, który w następstwie wydziela równomiernie jony wytrącające. Tak np. arseńnian cyrkonu powstaje stopniowo pod postacią krystalicznego osadu po utlenieniu dodanego arseninu do arsenianu kwasem azotowym³¹).

Podjęto również próby frakcjonowanego rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich, których różnica rozpuszczalności szczawianów pozwala na zastosowanie hydrolizy szczawianu metylu³²).

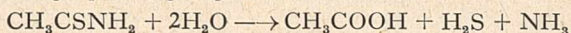
Podobnie oddzielono cer od pierwiastków ziem rzadkich, na drodze wytrącania zasadowego jodanu w roztworze jednorodnym³³).

W Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Analitycznej A. M. w Łodzi wyeliminowano siarkowodor z pracowni analitycznej ze względu na jego toksyczność i przykry zapach. Użyto do tego celu odczynnik organiczny, który wskutek rozpadu hydrolitycznego wydziela stopniowo H₂S i wytrąca odpowiednie siarczki.

Badając szereg związków tego typu jak kwas tiooctowy³⁴), amid kwasu tiomrówkowego³⁵), kwas trójtłowieglowy³⁶), tiomocznik³⁷), tiokarbaminian amonu³⁸) i amid kwasu tiooctowego, zdecydowano się zastosować ten ostatni z uwagi na trwałość wodnego roztworu, dobrą rozpuszczalność w wodzie i łatwą metodę otrzymywania³⁹), opracowaną w Zakładzie.

W oparciu o prace Kurnakowa⁴⁰), Wawilowa⁴¹), Iwanowa⁴²) i wzmiankę Barbera i Grześkowiaka⁴³) odczynnik ten został w roku akad. 1950/51 wprowadzony do rozdzielania siarczków II i III grupy analitycznej w naszym Zakładzie i pozwolił całkowicie zastąpić siarkowodor, wodę siarkowodorową, a nawet i siarczek amonowy⁴⁴). W temperaturze wrzącej łaźni wodnej odczynnik ten w obecności jonów metali ciężkich ulega z łat-

wością hydrolizie i wydziela stopniowo siarkowodor, który wytrąca osad odpowiednich siarczków. W zakresie pH 2 — 7 hydroliza przebiega nieco wolniej. Hydroliza amidu kwasu tiooctowego przebiega zgodnie z równaniem:



Ze względu na stopniowy przebieg hydrolizy i związane z tym powolne wytrącanie siarczków, otrzymane osady są ciężkie, dają się dobrze oddzielić i przemycić oraz nie wykazują skłonności do peptyzacji.

Jak wykazały badania prowadzone w Zakładzie⁴⁵) rozdzielanie II i III grupy analitycznej przebiega bardziej ostro, gdyż zastosowanie wytrącania siarczków w roztworze jednorodnym pozwoliło zmniejszyć zjawisko współwytrącania i wytrącania następczego do m i n i m u m zgodnie z właściwościami stosowanej metody.

Powszechnie znane jest występowanie zjawisk współwytrącania przy wytrącaniu siarczków siarkowodorem. Tak np. duże ilości ZnS zostają wytrącane wraz z As₂S₃, CdS⁴⁶), CuS⁴⁷), a zwłaszcza HgS⁴⁸) w warunkach, w których sam ZnS nie uległby wytrąceniu. Podobnie osad ZnS wytrącony w roztworze zakwaszonym CH₃COOH powoduje częściowe wytrącenie siarczków Mn, Co, Ni, Fe⁴⁹). Tl₂S nie wytrąca się w środowisku kwasów mineralnych, ulega natomiast współwytrąceniu z siarczkami As, Sb, Sn, Hg, Cu, Pb⁵⁰). Podobnie SnS₂ powoduje współwytrącanie w roztworze kwaśnym FeS i CuS, natomiast SnS współwytrącanie pokażnej ilości NiS⁵¹).

Przyczyny współwytrącania siarczków są tłumaczone różnie przez Kolthoffa, Feigla, Tananajewa czy Balarewa.

Ciekawe badania kontrolne współwytrącania prowadzone przez badacza radzieckiego Rudniewa⁵²) przy użyciu wskaźników promieniotwórczych, wykazały, że zgodnie z pracami Kolthoffa współwytrącanie ZnS z HgS dochodzi do 40%, z CuS do 11%, z CdS do 10% a CoS z SnS₂ do 17% w zależności od stężenia.

Dzięki zastosowaniu amidu kwasu tiooctowego, uzyskano nie tylko lepsze warunki ze względu na higienę pracy, ale i zmniejszenie do minimum tak ujemnego zjawiska, jakim jest współwytrącanie.

Ze względu na to metoda ta winna znaleźć szerokie zastosowanie we wszystkich pracowniach analitycznych.

Prowadzone obecnie badania nad zmniejszeniem współwytrącania innych kationów w toku analizy systematycznej, a zwłaszcza kationów IV i V grupy analitycznej, wykazały również ograniczenie do minimum tego tak powszechnego zjawiska w analizie klasycznej.

W badaniach farmakopealnych amid kwasu tiooctowego pozwala również z dobrym wynikiem zastąpić siarkowodor i siarczek sodowy⁵³) przy wykrywaniu zanieczyszczeń metalami ciężkimi.

Należy podkreślić, że metoda pośredniego (jednorodnego) wytrącania osadów ze względu na swój charakter może znaleźć zastosowanie nie tylko w analizie lecz w technice i lecznictwie.

Przykładem technicznego zastosowania może służyć metoda oddzielania pierwiastków ziem rzadkich⁵⁴), pierwiastków o dużym podobieństwie chemicznym i fizycznym, których rozdzielanie sprawiało zawsze dużo kłopotu.

Możliwość stopniowego rozkładu związku z wydzieleniem jonów wytrącających w organizmie żywym skierowała moją uwagę na ewentualne zastosowanie amidu kwasu tiooctowego jako odtrutki przy zatruciach metalami ciężkimi.

Stosowany w tego rodzaju zatruciach dwumerkaptopropanol (BAL) nie zawsze jest dostępny, a poza tym w niektórych wypadkach zatrąć, a zwłaszcza przy zatruciach solami talu i ołowiu, nie tylko nie pomaga ale może działać wręcz szkodliwie.

Jak wykazały nasze badania in vitro i na zwierzętach a ostatnio i na ludziach, amid kwasu tiooctowego pozwala w krótkim czasie usunąć z ustroju żywego jony talawe i zabezpieczyć przed ich trującym działaniem.

W sześciu przypadkach zachorowań z powodu zatrucia samobójczego lub przypadkowego trutką na szczury, zawierającą siarczan talawy uzyskano w II Klinice Chorób Wewnętrznych A. M. w Łodzi (kierownik prof. dr J. Jakubowski) przy stosowaniu amidu kwasu tiooctowego dobre wyniki w ciągu 2—3 tygodni, nawet w przypadku późniejszego rozpoczęcia leczenia⁵⁵).

Prowadzone są obecnie dalsze badania w kierunku zatrucia związkami ołowiu, arsenu i rtęci.

Podsumowując powyższe należy stwierdzić, że metoda pośredniego (jednorodnego) wytrącania osadów analitycznych wykazuje znaczną przewagę w stosunku do metod stosowanych dotychczas ze względu na:

1. prostotę i dokładność
2. oszczędność czasu, materiału i pracy
3. łatwość rozdzielania i przemycania osadu
4. odpowiednią dla celów analitycznych postać osadu
5. znaczne zmniejszenie zjawiska współwytrącania i wytrącania następczego
6. możliwość rozdzielania substancji, nieosiągalnego nieraz metodami klasycznymi
7. możliwość zastosowania w technice i w medycynie.

Otrzymano 18.VI.55

Literatura

1. Tananajew N. A., *Usp. Chim.*, **10**, 621 (1941)
- Mellon M. G., *Anal. Chem.*, **22**, 1342 (1950)
- Elving P. J., *Anal. Chem.*, **23** (1202) (1951)
- Njegovan P. P., *Anal. chim. Acta*, **5**, 55 (1951)
- Fischer R. B., Rhinehammer Ben T. *Anal. Chem.*, **26**, 244 (1954)
- Korenman I. M., *Usp. Chim.*, **23**, 89 (1954)
- Chłopin W. G., *Trudy Radiewego Instituta*, **4**, 34 (1938)
- Miller W. B., Nejman M. B., Sazonow L. A., *Z. anal. Chim.*, **7**, 269 (1952)
- Kolthoff I. M., *Analyst*, **77**, 1000 (1952)
- Feigl F., Aufrecht W., *Rec. Trav. chim.*, **58**, 1127 (1939)
- Yagoda H. J., *Ind. Hyg. Toxicol.*, **26**, 224 (1944)
- Lucas R., Grassner F., *Mikrochemie*, **61**, 199 (1930)
- Hevesy G., Hobbie R., *Z. anal. Chem.*, **88**, 1 (1932)
- Willard H. H., *Anal. Chem.*, **22**, 1372 (1950)
- Gordon L., *Anal. Chem.*, **24**, 459 (1952)
- Moser L., *Mh. Chem.*, **53**, 39 (1929)
- Willard H. H., Tang N. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1190 (1939); *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **9**, 357 (1937)
- Stumpf K. E., *Z. anal. Chem.*, **138**, 30 (1953)
- Willard H. H., Sheldon J. L., *Anal. Chem.*, **22**, 1162 (1950)
- Willard H. H., Fogg H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1197 (1937)
- Ingols R. S., Murray P. E., *Anal. Chem.*, **21**, 525 (1949)
- Willard H. H., Gordon L., *Anal. Chem.*, **25**, 170 (1953)
- Gordon L., Teicher H., Burrit B. P., *Anal. Chem.*, **26**, 992 (1954)
- Gordon L., Firsching F. H., *Anal. Chem.*, **26**, 759 (1954)
- Gordon L., Brandt R. A., Quill L. L., Salutsky M. L., *Anal. Chem.*, **23**, 1811 (1951)
- Elving P. J., van Atta R. E., *Anal. Chem.*, **22**, 1375 (1950)
- Elving P. J., Zook W. C., *Anal. Chem.*, **25**, 502 (1953)
- Wagner W. H., Wuellner J. A., *Anal. Chem.*, **24**, 1031 (1952)
- Heyn Arno H. A., Schupak E., *Anal. Chem.*, **26**, 1243 (1954)
- Mac Nevin W. M., Dunton M. L., *Anal. Chem.*, **26**, 1246 (1954)
- Willard H. H., Gordon L., *Anal. Chem.*, **20**, 165 (1948)
- Gordon L., Wroczyński A. F., *Anal. Chem.*, **24**, 896 (1952)
- Gordon L., Caley E. R., *Anal. Chem.*, **20**, 560 (1948)
- Gordon L., Caley E. R., Simmons C. A., *Anal. Chem.*, **22**, 1060 (1950)
- Gordon L., Vanselow C. H., Willard H. H., *Anal. Chem.*, **21**, 1323 (1949)
- Willard H. H., Hahn R. B., *Anal. Chem.*, **21**, 293 (1949)
- Willard H. H., Freund H., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 195 (1946)
- Grump J. R., Sherwood G. R., *Anal. Chem.*, **22**, 496 (1950)
- Gordon L., Shaver K. J., *Anal. Chem.*, **25**, 784 (1953)
- Weaver B., *Anal. Chem.*, **26**, 479 (1954)
- Willard H. H., T sai Yu S., *Anal. Chem.*, **25**, 1755 (1953)
- Schiff R., Tarugi N., *Z. anal. Chem.*, **34**, 456 (1895)
- Dubsky J. V., Trtilek J., *Chem., Obz.*, **9**, 68 (1934)
- Gagliardi E., Pietsch R., *Mikrochemie*, **82**, 432 (1951)
- Gagliardi E., Pilz W., *Mikrochemie*, **83**, 54 (1952)
- Yoe J. H., Overholser L. G., *Ind. Eng. Chem. Anal. E.*, **14**, 435 (1942)
- Wilberg E., Bauer R., *Angew. Chem.*, **64**, 270 (1952)
- Lipiec T., Petri S., *Przem. Chem.*, **7**(30), 615 (1951)
- Kurnakov N., *Ž. r. fiz. chim. Obszcz.*, **25**, 613 (1893)
- Wawilow N. W., *Ž. prikl. Chim.*, **11**, 356 (1936)
- Iwanow F. W., *Sowiet. Farmacja*, **5**, 16 (1934)
- Barber H., Grzeszkowiak E., *Anal. Chem.*, **21**, 192 (1949)
- Lipiec T., Pryszczewska M., *Przem. Chem.*, **7**(30) **7**, 349 (1951)
- Lipiec T., Błaszkiwicz A., Urbanowska K., *Roczn. Chem.*, **28**, 683 (1954)
- Treadwell W., Guiterman H., *Z. anal. Chem.*, **52**, 459 (1913)
- Kolthoff I. M., van Dijk J. C., *Pharm. Weekblad*, **59**, 1351 (1922)
- Kolthoff J. M., Pearson E. A., *J. phys. Chem.*, **36**, 549 (1932)
- Kolthoff J. M., Moltzau R. J., *J. phys. Chem.*, **40**, 779 (1936)
- Funk W., *Z. anal. Chem.*, **46**, 93 (1907)
- Loczka J., *J. Chem. Soc.*, **76**, 100 (1899)
- Hawley L., *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 1011 (1907)
- Brunner L., Zawadzki J., *Z. anorg. Chem.*, **65**, 136 (1909)
- Storch L., *Ber.*, **16**, 2014 (1883)
- Rudniew N. A., *Ž. anal. Chim.*, **8**, 3 (1953)
- Lipiec T., Ramotowski S., *Farm. Polska*, **7**, 333 (1951)
- Riabczikow D. J., Terentiew E. A., *Usp. Chim.*, **24**, 260 (1955)
- Edelman M., Lipiec T., *Pol. Tyg. Lek.* (w druku) 1955
- Bull. Acad. Polonaise Sci.*, 1955 (w druku)

Chromatografia bibułowa w zastosowaniu do analizy barwników

F. Kacprzak i Z. Olszewski

545.84:668.8

Instytut Barwników i Półproduktów

Chromatografię bibułową wprowadzono do analizy chemicznej stosunkowo niedawno. Zawdzięczamy ją Consdenowi, Gordonowi i Martinowi, którzy w r. 1944 wpadli na pomysł zastąpienia kolumny z żelu kwasu krzemowego przez wstęgę bibułową. Metoda ta daje możliwość nie tylko jakościowej, ale i ilościowej analizy przy użyciu 5 — 50 γ substancji (poszczególne składniki). Jej prostota, dostępność aparatury a przede wszystkim możliwość wykonania niektórych analiz dosłownie w ciągu godzin zamiast tygodni przy minimalnych ilościach substancji spowodowały, że nie można sobie wyobrazić laboratorium, w którym by nie stosowano tej metody. W wypadku barwników wyparła ona dotychczas stosowaną analizę kapilarną⁶⁾, polegającą na zanurzeniu do roztworu barwnika bibuły czy włókna wełnianego i obserwowaniu stref barwnych. Strona teoretyczna analizy chromatograficznej bibułowej nie jest do tej pory ostatecznie sprecyzowana i dlatego ją pomijamy. Jednakże zaznaczyć należy, że bezsprzecznie podstawowym czynnikiem jest tu podział substancji rozdzielanej między dwa mieszające się ze sobą rozpuszczalniki. Zakłada się przy tym, że jeden z nich jest adsorbowany na włóknach celulozy, stanowiąc fazę stabilną, drugi zaś wędruje dzięki siłom kapi-

larnym stanowiąc fazę ruchomą. Wynika stąd z jednej strony konieczność używania wody choć w minimalnym stopniu (przynajmniej ok. 5%) łącznie z rozpuszczalnikiem, z drugiej zaś — konieczność pracy w atmosferze pary wodnej nasyczonej tymże rozpuszczalnikiem.

Dla uproszczenia w dalszym ciągu używając słowa „rozpuszczalnik”, rozumiemy będziemy pod nim daną substancję chemiczną z co najmniej 5% zawartością wody.

Głównym zastosowaniem chromatografii bibułowej w odniesieniu do barwników jest identyfikacja. Znaczenie możliwości stwierdzenia składu mieszanki, zidentyfikowania marek nieznanymi barwnikami, stwierdzenie dodatkowych zanieczyszczeń w barwniku w sposób prosty i szybki nie wymaga dyskusji.

Zasada sporządzania chromatogramów bibułowych jest następująca: na pasku bibuły w odległości około 3 cm od brzegu umieszcza się kroplę badanej substancji i suszy. Kropla rozlewa się kółkiem, przy czym średnica plamy nie powinna przekraczać 1 cm. Bibułę umieszcza się jednym brzegiem w naczyniu z rozpuszczalnikiem. Całość wprowadza się do naczynia hermetycznie zamkniętego, którego wnętrze nasycone jest parami używanego rozpuszczalnika nasyconego wodą. Rozpuszczalnik

zaczyna „wędrawać” po bibule, przechodzi przez kroplę i porywa z niej substancje z różną szybkością zależną od ich budowy chemicznej, rodzaju użytego rozpuszczalnika, rodzaju bibuły, temperatury itp.

W rezultacie otrzymujemy szereg owalnych plam odpowiadających składnikom rozdzielonej mieszanki. W wypadku użycia substancji bezbarwnych, chromatogram po uprzednim wysuszeniu „wywołujemy” przez spryskanie roztworem dającym ze składnikami reakcje barwne lub posługując się innymi metodami bardziej skomplikowanymi wymagającymi odpowiedniej aparatury (np. czułe fotokolorymetry). Stosunek odległości jaką przeszła substancja (licząc od miejsca nałożenia kropli) do odległości, jaką w tym samym czasie przebył rozpuszczalnik, jest wielkością charakterystyczną dla danego związku chemicznego przy użyciu danego rozpuszczalnika, bibuły i w danej temperaturze. Wartość tę oznacza się symbolem R_f , która, jak wynika z powyższego, jest < 1 . Właściwy efekt rozdzielczy otrzymujemy przy $R_f < 0,9^2$.

Często, szczególnie przy rozdzielaniu cukrów, przyjmuje się jeden ze składników za substancję odniesienia (a nie rozpuszczalnik). Oznaczane wówczas R_f może być naturalnie większe od 1.

Należy zaznaczyć, że wszystkie roztwory używane do chromatografii bibułowej muszą być wyjątkowo czyste i wolne od obcych jonów. Do ich oczyszczania stosuje się elektrodializę, wymienniki jonowe itp. Dlatego dużo wygodniej jest chromatografować równolegle (na tym samym kawałku bibuły) barwnik badany z prawdopodobnym jego odpowiednikiem.

Jednakowe R_f obu substancji przy użyciu kilku różnych rozpuszczalników wystarczy do stwierdzenia ich identityczności.

Jedyną poważniejszą trudnością przy stosowaniu chromatografii bibułowej jest sprawa bibuły. Okazało się bowiem, że nie wszystkie jej gatunki nadają się do tego celu.

Bibulą standardową, na której najczęściej podawane są w literaturze wartości R_f , jest angielska Whatman Nr 1; poza tym dobrze nadaje się do metody wstępnej Whatman Nr 4. Whatman Nr 3 MM — jest grubą bibulą nadającą się do ilościowych chromatogramów bibułowych, zaś Whatman Nr 55 nadaje się do długich chromatogramów oraz jako podłoże wodrotenku glinu lub węglanu wapnia, w przypadku gdy zmuszeni jesteśmy pracować z bibulą impregnowaną.

Z bibuły niemieckich najbardziej zbliżona do Whatman Nr 1 jest Schleicher i Schüll 2043b i 2043a, zaś do Whatman Nr 4 — Schleicher i Schüll 2040a i b. Poza tym używane są bibuły francuskie Arches Nr 302 Durieux Nr 111 i 122 oraz bibuła próbnej produkcji Moskiewskiego Instytutu Technologicznego im. D. J. Mendelejewa.

W literaturze wymieniane jest jeszcze kilka gatunków bibuły szwedzkich ^{2, 3}.

W kraju, jak mi wiadomo, nie jest dotychczas produkowana bibuła do chromatografii, a laboratoria, w których tę analizę wprowadzono, posługują się bibułami angielskimi.

Wprowadzenie badanego roztworu na bibulę ^{1, 2, 4} odbywa się za pomocą mikropipety. Zamiast niej można z powodzeniem użyć tzw. mieszałnika do krwinek, który można łatwo stabilizować za pomocą rtęci.

Rozpuszczalniki jak to już poprzednio zaznaczono, muszą odznaczać się wyjątkową czystością. Powinny one mieszać się z wodą choćby w małym stopniu. Użycie bowiem rozpuszczalnika bez co najmniej 5-procentowego dodatku wody powoduje otrzymanie tzw. „ogonów”, a rozdzielanie składników staje się również bardzo problematyczne. Wysoka prężność rozpuszczalników jest niewygodna.

Aparatura ^{1, 2} używana w chromatografii powinna być szklana, porcelanowa, ewentualnie ze stali kwaso- lub ługoodpornej. Ponieważ analizę chromatograficzną prowadzi się w przestrzeni nasyconej parami wody i rozpuszczalnika, urządzenia muszą być szczelnie zamykane. Kształt naczyń jest bardzo różny, np. najprostszym urządzeniem jest szczelnie zamykany słoik szklany.

Jeśli chodzi o metody wykonywania oznaczeń chromatograficznych, to istnieją właściwie cztery metody podstawowe.

1. Metoda zstępująca ^{1, 2, 3, 4, 5} polega na tym, że rozpuszczalnik umieszczony jest w naczyniu, z którego zwisa bibuła z wprowadzoną na nią uprzednio kroplą substancji badanej w odległości 3 cm od miejsca przegięcia bibuły. Rozpuszczalnik wędruje po bibule z góry w dół. Długość paska bibuły jest naturalnie uzależniona od przebiegu chromatogramu. Zwykle wynosi około 50 cm. Przy substancjach wolno wędrujących można przedłużać bibulę za pomocą doczepiania na końcu tamponu z waty. Całość umieszcza się w naczyniu nasyconym parami rozpuszczalnika. Osiąga się to przez wstawie-

nie na dno naczynia otwartego naczynka z rozpuszczalnikiem lub poprostu przez wlanie na dno rozpuszczalnika nasyconego wodą. Czas przejścia rozpuszczalnika przez 40 cm wstęgi bibuły waha się przy tej metodzie od 12 — 24 godzin. W wypadku małych wartości R_f i małych różnic R_f poszczególnych substancji mieszaniny metoda ta jest niezastąpiona.

2. Metoda wstępująca ^{1, 2, 3, 4, 5} polega na tym, że roztwór wędruje z dołu do góry. Czas przejścia roztworu przez 20 — 25 cm chromatogramu (w górę) wynosi od 2 — 10 godzin. Szybkość wędrowki maleje z wysokością, tak że nie prowadzi się chromatogramu na wstęgach dłuższych niż 35 cm. Zaletą tej metody jest znacznie krótszy czas i możliwość chromatografowania wspólnego wielu substancji równolegle, wadą zaś fakt, że różne wartości R_f poniżej 0,03 nie dają już wyraźnego podziału. Wspólne chromatografowanie większej ilości substancji jednocześnie (ważne przy identyfikacjach!) możliwe jest dlatego, że zamiast wstęgi bibuły używa się bibuły o wymiarach na ogół 30 × 30 cm, na której w odległości 3 cm od brzegu i około 1,5 cm między sobą umieszcza się krople badanych substancji. Całość zwija się w rurkę zszywając bibulę spinaczami biurowymi i wstawia do naczynka Petriego z rozpuszczalnikiem na dnie naczynia.

3. Metoda dwukierunkowa ^{1, 2, 3, 5} jest pewną odmianą metod powyższych i stosowana jest tam, gdzie niemożliwy jest wyraźny rozdział składników za pomocą jednego rozpuszczalnika. Na bibule o wymiarach około 30 × 30 cm w odległości od dwu brzegów umieszcza się kroplę badanej substancji. Bibulę zszywa się w rurkę jak w metodzie wstępującej i wprowadza do naczynka Petriego z jakimś rozpuszczalnikiem.

Chromatografię przerywa się, gdy rozpuszczalnik dojdzie na wysokość 2 cm od górnego brzegu bibuły. Wtedy suszy się chromatogram, zwija w rurkę i zszywa tym razem drugim brzegiem (tj. brzegiem, wzdłuż którego uprzednio chromatografowano) i wstawia do naczynka Petriego z drugim rozpuszczalnikiem. Otrzymujemy w ten sposób chromatogram rozwinięty w dwóch do siebie prostopadłych kierunkach.

4. Metoda kołowa ^{2, 3} oparta jest na trochę innej zasadzie niż powyższe. Rozpuszczalnik doprowadzany jest tu w sposób równomierny do środka plamy i wciągany jest przez bibulę we wszystkich kierunkach. Dzięki temu otrzymujemy rozdzielenie substancji w postaci współśrodkowych kół a nie owalnych plam.

Zaletami tej metody są: krótki czas oznaczenia (otrzymanie chromatogramu o średnicy 20 cm trwa około 2 godzin, a 32 cm około 4 — 5 godz.), bardzo wysoki efekt rozdzielczy, możliwość operowania znacznie większymi ilościami substancji niż w metodach poprzednich, wreszcie ułatwiona ocena w wypadku, gdy musimy wywołać chromatogramy.

Istnieje dużo technicznych rozwiązań wykonywania chromatogramów tą metodą. Najprostszą z nich polega na użyciu 2 doszlifowanych do siebie szyb o grubości 7 mm każda i rozmiarach 250 × 250 mm. W jednej z nich wywiercony jest centrycznie otwór o średnicy 6 mm. W środku bibuły o wymiarach takich jak szyby umieszcza się substancję chromatografowaną w postaci plamy. Przez otwór w szybie doprowadza się z pipety na środek plamy rozpuszczalnik. Szybkość wypływu rozpuszczalnika z pipety reguluje się jej dociskiem do bibuły. Pipeta utrzymywana jest prostopadłe za pomocą odpowiednio dostosowanego statywu.

Analiza chromatograficzna daje możliwości ilościowego oznaczania badanych substancji ^{1, 2}. Okazało się, że wielkość plam jest proporcjonalna do logarytmu stężenia. Jeżeli więc te same ilości znanej i nieznannej substancji chromatografujemy wspólnie, możemy otrzymać wynik z dokładnością do 10%. Plamy planimetruje się lub określa ich wagę przez dokładne wycięcie i ważenie. Jeśli sporządzimy skalę z różnej wielkości plam, to stężenie badanej substancji można oznaczyć z dokładnością około 50% ².

Inną metodą jest wykreślanie krzywych pochłaniania za pomocą fotometrów i porównywanie (w ten sam sposób oznaczonych) plam badanej substancji o nieznanym stężeniu z plamą o stężeniu znanym ^{1, 2}.

Jeszcze inna metoda polega na wymywaniu z chromatogramu plam i dalszej ich mikroanalizie ².

Metoda autoradiografii i analizy retencjonalnej nie mają racji bytu przy badaniu barwników i z tego względu ich nie opisuję ².

Jeżeli mamy do dyspozycji większe ilości roztworów i zależy nam na otrzymaniu większych ilości rozdzielonych substancji, można posłużyć się jedną z poniżej opisanych metod.

Można użyć np. bardzo grubej bibuły, którą jest amerykańska Schüll i Schleicher 470A (0,6 cm grubości) lub Whatman Nr 3 MM. Bibuły takiej nie można jednak bezpośrednio wprowadzać do roztworu, gdyż nasiąkłaby nim w krótkim czasie. Celem zapewnienia równomiernego dopływu rozpuszczalnika do górnego brzegu grubej bibuły doczepia się 9 cm wstęgę sporządzoną z Whatmana Nr 1 i wprowadza się ją do rozpuszczalnika.

Inną metodą jest zestawienie kolumny z kilkuset okrągłych sączków. Dziesięć z nich napawa się badaną substancją, suszy, umieszcza się w szczycie kolumny i przykrywa dodatkowo 20 suchymi sączkami. Rozpuszczalnik wprowadza się od góry albo przerywa chromatografowanie po uzyskaniu rozdzielenia, suszy poszczególne sączki lub prowadzi się przepuszczanie rozpuszczalnika tak długo, aż nastąpi wymycie kolejnej frakcji badanej substancji.

Ostatnio wprowadzono stosowanie tzw. proszków celulozowych. Proszkami tymi napełnia się kolumny i prowadzi chromatografię, tak jak w normalnej chromatografii adsorpcyjnej. Otrzymywane w ten sposób R_f są zgodne z oznaczonymi przy użyciu wstęg bibułowych.

Jeżeli chodzi o barwniki, to w zasadzie wszystkie ich grupy można chromatografować na bibule. Trudnością jest jedynie dobranie właściwego rozpuszczalnika dla danego wypadku. Niestety nie można podać uniwersalnej recepty, a co gorsze wszystkie rozpuszczalniki wybiera się na drodze empirycznej.

Do powszechnie używanych rozpuszczalników możemy zaliczyć: etanol, metanol, dioksan, tetrahydrofuran, butanol, cykloheksanol, eter naftowy nasycony w temp. 19°C 75% metanolem i inne. Szczególnie polecane są następujące mieszanki:

etanol 80, woda 20
glikol 60, woda 40
metanol 60, woda 20
kwas izomasłowy 80, woda 20

izobutanol 400, tu kwas octowy 75 i 95 ml tej mieszanki 5 ml glikolu²⁾.

W naszych pracach najchętniej używaliśmy dla barwników kwasowych, kwasowo-chromowych i metalokompleksowych — 80% etanol, 80% metanol, 60% glikol, 80% kwas izomasłowy.

Dla barwników zasadowych — 80% etanol i 80% metanol. Jak wykazały nasze doświadczenia w wypadku barwników bezpośrednich, a więc mających duże powinowactwo do niezaprawionej celulozy, dobre wyniki w wielu wypadkach dają następujące rozpuszczalniki:

60 cz. pirydyny + 35 cz. metanolu + 5 cz. wody
60 cz. pirydyny + 35 cz. etanolu + 5 cz. wody
60 cz. pirydyny + 40 cz. etanolu (80-procentowego).

Poza tym mieszanki oparte na cykloheksanolu dają również możliwość chromatografowania barwników tej grupy. Należy nadmienić, że w wypadku barwników bezpośrednich najlepsza okazała się bibuła Whatman Nr 1. Dalsze prace nad znalezieniem rozpuszczalników, pozwalających na chromatografowanie barwników bezpośrednich, prowadzimy w Łódzkim Oddziale Instytutu Barwników i Półproduktów.

Otrzymano 13.IX.55

Literatura

1. Prażnikow M. G., Gauze G. F., *Chromatografia na bumagie*, Moskwa 1954
2. Cramer F., *Papierchromatographie*, Weinheim 1953
3. Palenik K., Winczakiewicz A., *Przegl. pap.*, 1, 35 (1954)
4. Venkataraman K., *The Chemistry of Synthetic Dyes*, New York 1952
5. Chyżewski E., *Chemia fizyczna niektórych zjawisk życia codziennego*, Warszawa 1955
6. Ruggli P., *Praktikum der Färberei u. Farbstoffanalyse*, München 1925.

Prace naukowo-badawcze

Spektrograficzna metoda analizy roztworów I. Analiza składników stopów cynkowych i magnezowych

W. Kemula, W. Brachaczek, i A. Hulanicki

545.822:542.61

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniw. Warsz.

Opracowano metodę analizy spektrograficznej polegającą na ciągłym doprowadzaniu badanego roztworu w strefę wzbudzenia za pomocą prostego urządzenia do rozpylania cieczy. Wykonano oznaczenia niektórych metali w stopach z zastosowaniem wzbudzenia w iskrze skondensowanej. Omówiono przydatność tej metody do różnych rodzajów analiz. W stopach magnezowych oznaczano: glin w zakresie stężeń od 2 do 12%, mangan od 0,1 do 1,5% i cynk od 0,2 do 6,0%. Błąd standardowy oznaczeń wynosił odpowiednio: 2,9%; 4,7%; i 4,0%. W cynku oznaczano magnez w zakresie od 0,005 do 1% z błędem standardowym 4,9%. Zbadano wpływ zmiennej zawartości glinu w analizowanym stopie na przesunięcie krzywej analitycznej.

Ostatnio analiza spektralna roztworów znajduje coraz szersze zastosowanie, ponieważ jest niekiedy dogodniejsza niż wzbudzanie próbek stałych. Posługiwanie się roztworami umożliwia bowiem łatwe i szybkie przygotowanie wzorców. Ciekłe wzorce są jednorodne, ponadto można je dowolnie rozcieńczać, dzięki czemu natężenie linii analitycznych może być właściwie dobrane.

Jedną z poważnych trudności w analizie spektralnej jest wpływ pierwiastków towarzyszących. Mogą one powodować, wskutek różnic składu wzorców i próbek, obniżenie precyzji i dokładności wyniku. Możliwość łatwego i szybkiego przygotowania roztworów wzorcowych o dowolnym składzie znacznie upraszcza analizę, zwłaszcza w obecności pierwiastków towarzyszących. Ponieważ nie zawsze jednak ilość i rodzaj pierwiastków towarzyszących jest znana, pożądane jest opracowanie takiej metodyki pracy, która by pozwalała jak najbardziej ograniczyć ich wpływ na wyniki analizy.

Na całkowity wpływ pierwiastków towarzyszących na wyniki oznaczeń składa się szereg przyczyn, które można podzielić na dwie zasadnicze grupy — przyczyn wzbudzeniowych i przyczyn pomiarowych. Do pierwszej grupy zaliczyć można czynniki warunkujące procesy, które zachodzą na elektrodach i procesy zachodzące w samym trzonie łuku. Wśród procesów przebiegających na elektrodach wyróżnić można frakcyjną destylację, reakcje chemiczne na elektrodach w wysokiej temperaturze wzbudzenia, procesy przediskrzenia i wahania para-

metrów elektrycznych wzbudzalnika wskutek zmiany własności elektrod i składu próbki. Do procesów zależnych od obecności pierwiastków towarzyszących w trzonie łuku należy zaliczyć wahanie temperatury wzbudzenia wywołane zmianami składu pary, reakcje chemiczne między składnikami tej pary i między składnikami pary a gazami otaczającej atmosfery. Najważniejszym czynnikiem jest tu prawdopodobnie dezaktywacja atomów i jonów w wyniku zderzeń drugiego rodzaju. Przyczyny pomiarowe obejmują takie czynniki, jak przypadkowe koincydencje linii widmowych, występowanie tła ciągłego i zmiany zawartości wewnętrznego standardu w próbce. Przyczyny te na ogół są łatwiejsze do wyeliminowania. Szczegółowe badanie wpływu poszczególnych czynników na wyniki analizy jest trudne ze względu na ich jednoczesne oddziaływanie. Odpowiedni jednak dobór metodyki analitycznej może wyeliminować pewne czynniki, a tym samym poprawić wyniki analiz. Taką metodą powinna być metoda analizy roztworów z ciągłym doprowadzeniem cieczy do strefy wzbudzenia.

Przegląd literatury

W literaturze opisano wiele metod analizy roztworów. Można je podzielić na dwa typy zależnie od tego, czy roztwór doprowadza się do strefy wzbudzenia periodycznie, czy w sposób ciągły.

Do grupy pierwszej należą przede wszystkim metody, w których roztwór badanej próbki wprowadza się na pomocnicze elektrody i wzbudza po odparowaniu. W ten sposób unika się

błędów związanych z nierównomiernym parowaniem rozpuszczalnika, natężenie zaś pasm cząsteczkowych maleje. Jako elektrody pomocnicze stosuje się węgiel¹⁻⁴⁾, miedź⁵⁾, glin⁶⁾, stop ołowiu z kadmem⁷⁾, złoto⁸⁾ i inne. Mimo niewątpliwej prostoty komplikacje może tu wprowadzić frakcyjna destylacja próbki w czasie wzbudzenia. Własności stosowanych elektrod ograniczają ilość cieczy, którą można umieścić na elektrodzie. Z powodu tych trudności opracowano szereg metod, w których badany roztwór dostarcza się do strefy wzbudzenia w sposób ciągły⁹⁻¹⁸⁾. Mogą być one oparte na różnych zasadach. Niektóre z nich są bardzo skomplikowane, co znacznie utrudnia posługiwanie się nimi. Aparaty szklane^{9, 14-18)} nadają się do analizy roztworów rozcieńczonych o małej lepkości, jednak niekiedy wymagają dużych ilości roztworów⁹⁾ do wykonania analizy. Do analizy cieczy o dużej lepkości i gęstości nadają się bardziej metody, w których roztwór w sterfę wzbudzenia doprowadza się w postaci cienkiej warstwy^{10, 11)}. Z takich metod szerokie zastosowanie do analizy różnorodnych cieczy znajduje metoda wirującego dysku^{11, 19-23)} tworzącego dolną elektrodę. Nadaje się ona np. do analizy olejów. Dogodna w praktyce jest metoda porowatej elektrody węglowej¹²⁾. Wielką jej zaletą jest równomierne zasilanie źródła wzbudzenia badanym roztworem. Wadą jest jednak duże zużycie elektrod, których obróbka jest kłopotliwa.

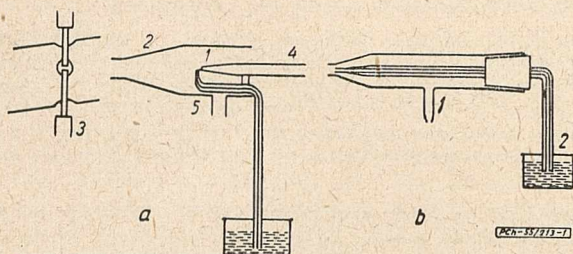
Jako podstawę opracowanej metody zastosowano ciągle rozpylanie roztworu w przerwie analitycznej stosowane przez Lamba¹³⁾ do oznaczeń magnezu we krwi. Posługiwał się on elektrodami węglowymi, które wymywał iskrząc je w strumieniu destylowanej wody.

Z danych w literaturze wynika, iż względny błąd oznaczeń wykonanych tymi metodami waha się od 2 do 20%. Na ogół trudno jest ustalić, które z opisanych metod charakteryzują się większą precyzyjnością, gdyż sposób obliczania błędu jest nie zawsze określony. Zwykle precyzyjność jest mała przy bardzo małych stężeniach oznaczanych substancji, a przy wyższych błędy są mniejsze.

Konstrukcja przyrządu

Przy konstrukcji nowej aparatury do analizy roztworów należało wziąć pod uwagę następujące założenia: a) prostota konstrukcji i łatwość obsługi przyrządu, b) ilość zużywanego do analizy roztworu, c) czas wykonania jednego oznaczenia, d) zużycie elektrod, e) precyzyjność wyników.

Ponieważ najlepsze wyniki spodziewano się uzyskać z ciągłym doprowadzaniem cieczy do wzbudzenia, zastosowano roz-



Rys. 1. Urządzenie do rozpylania cieczy do strefy wzbudzenia, a) wariant I, b) wariant II

pylanie roztworu za pomocą sprężonego powietrza. Skonstruowano dwa warianty nowych aparatów pracujących na tej zasadzie (rys. 1a, b).

W pierwszej wersji (rys. 1a) na dyszę rozpylającą (1) roztwór nakładano nasadkę (2), dzięki czemu uniknięto dużego spalania elektrod i spływania cieczy po dolnej elektrodzie (3). Powietrze wdmuchiwało rurką (4). Objętość zużywanej cieczy w ciągu jednej minuty wynosi około 5 ml. Nadmiar cieczy spływa rurką (5). Główną zaletą drugiego przyrządu (rys. 1b) jest prostsza konstrukcja i łatwiejsza obsługa. Ponadto w celu uzyskania odtwarzalnych wyników analizy nie jest konieczne bardzo staranne ustawienie przyrządu względem elektrod. Z tego względu do wykonywania analiz stosowano tę aparaturę. Powietrze rozpylające ciecz doprowadzano z butli ze sprężonym powietrzem przez rurkę (1). Ze względu na szybkie zużywanie powietrza z butli, dogodniejsze (pozwalające również na otrzymanie dobrych wyników) jest posługiwanie się kompresorem z butlą wyrównującą wahanie ciśnienia. Roztwór analizowany dostarcza się przez kapilarę z naczynia (2).

Ustalenie optymalnych warunków doświadczalnych

W celu ustalenia optymalnych warunków pracy zwrócono uwagę na następujące czynniki:

1. Dobór elektrod. Elektrody muszą spełniać szereg wymagań. Powinny być one odporne na działanie analizowanych roztworów i, jeżeli stosowane są kilkakrotnie, powinny łatwo dawać się oczyszczać po każdej analizie. Ponieważ ważne jest utrzymanie stałych warunków wzbudzenia, elektrody powinny być wykonane z materiału trudnotopliwego i nie ulegającego łatwo utlenieniu. Widmo elektrod nie powinno zawierać wielu linii, które mogłyby koincydować z widmem próbki.

Wypróbowano przydatność elektrod węglowych, miedzianych i srebrnych. Najodpowiedniejsze w praktyce okazały się elektrody srebrne; można je wielokrotnie stosować, oczyszczając przez zanurzenie w stężonym kwasie solnym lub też przez iskrzenie ich w strumieniu wody destylowanej w ciągu 30 sekund.

2. Wpływ ciśnienia powietrza. Na charakter widma (tło i natężenie linii) duży wpływ ma ilość doprowadzanej cieczy do strefy wzbudzenia. Ponieważ zależy ona od ciśnienia powietrza, wykonano szereg zdjęć zmieniając ciśnienie w zakresie od 0,15 do 0,35 kg/cm². Najlepszą wykrywalność i odtwarzalność osiągnięto przy ciśnieniu 0,15 kg/cm².

3. Wielkość przerwy analitycznej. Przeprowadzono próby przy zastosowaniu przerwy analitycznej 5 mm i 3 mm. Wykazały one, że większe natężenie linii badanych pierwiastków znajdujących się w roztworze otrzymuje się w pierwszym przypadku. Ponadto przy większej przerwie analitycznej elektrody zanieczyszczają się w mniejszym stopniu.

4. Stężenie składników podstawowych w roztworze. Obecność nieorganicznych składników w analizowanym roztworze ma znaczny wpływ na wykrywalność i precyzyjność analiz. Przy dużych całkowitych stężeniach ($\geq 5\%$) iskra jest bardzo niestabilna, co utrudnia otrzymanie odtwarzalnych wyników. Przy stężeniach bardzo małych spada wykrywalność metody, co również jest niepożądane. Najwyższe względne (w stosunku do tła) natężenie linii oznaczanych składników i dobrą precyzyjność uzyskano przy całkowitym stężeniu roztworu około 2%.

Stosowana aparatura i warunki wykonania analiz były następujące:

Spektrograf — Hilger Medium E 498

Szczelina spektrografu — szerokość 0,025 mm, wysokość 2 mm (podczas kalibrowania wysokość 15 mm).

Układ optyczny — soczewka F 1025 ustawiona przy szczelinie spektrografu lub też soczewka F 958 w odległości 280 mm od szczeliny.

Wzbudzenie — iskra o napięciu 15.000 V, samoindukcji 0,015 mH, w odległości 380 mm od szczeliny spektrografu

Czas naświetlania — 30 sekund z soczewką F 1025; lub 10 sekund z soczewką F 958

Ciśnienie powietrza — 0,15 kg/cm²

Elektrody ze srebra dwukrotnie rafinowanego o średnicy 2 mm

Przerwa analityczna — 5 mm

Kalibrowanie płyt — za pomocą sektora siedmiostopniowego

Mikrofotometr — Zeiss Schnellphotometer II

szczelina: szerokość 0,20 mm, wysokość 20 mm (podczas kalibrowania wysokość 10 mm)

Płyty fotograficzne: Ilford Thin Film Half Tone

Badanie wykrywalności

W celu ustalenia granicy wykrywalności poszczególnych pierwiastków wzbudzano roztwory chlorków nie zawierające nadmiaru soli innych nie oznaczanych pierwiastków. Porównanie otrzymanych wyników z danymi Feldmana¹²⁾ podaje tablica 1. Dane tego autora odnoszą się prawdopodobnie również do roztworów nie zawierających nadmiaru innych jonów. Dla większości metali wykrywalność obu metod jest zbliżona.

Ze względu na występowanie w materiale elektrod zanieczyszczeń, niemożliwe było oznaczenie wykrywalności miedzi i ołowiu. Dane odnośnie żelaza są przybliżone, można byłoby osiągnąć większą wykrywalność, gdyby srebro nie zawierało śladów żelaza. Jeśli pierwiastki występują w mieszaninie, a zwłaszcza w przypadku dominującego nadmiaru składników towarzyszących, wykrywalność zmniejsza się o jeden do dwu rzędów wielkości. W nieznacznym stopniu zależy ona również od obecnych w roztworze anionów.

Analityczne zastosowanie metody.

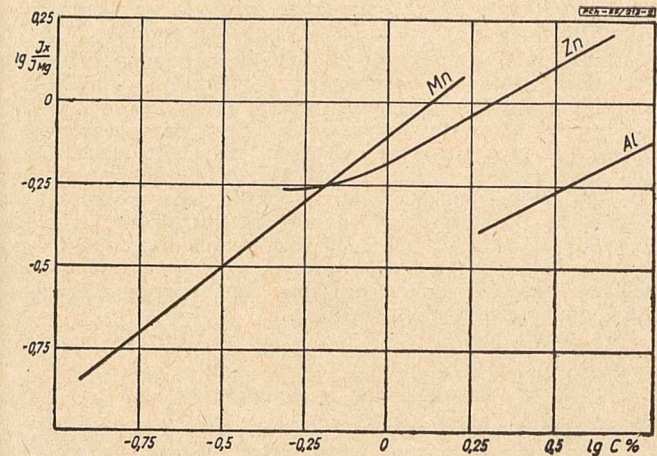
a. Oznaczanie składników stopów magnezowych

Wstępne badania wykazały możliwość oznaczania w roztworach stopów magnezowych glinu, cynku i manganu. Składniki te występują w stopach w ilościach dość dużych, jednak-

Tablica 1. Porównanie wykrywalności metodą rozpylania roztworu i metody porowatej elektrody według Feldmana

Wykrywalność w %	Metoda rozpylania roztworu	Met. porowatej elektrody
$10^{-2} - 10^{-3}$	Zn, Sn, Co, Ni	Zn, Sn
$10^{-3} - 10^{-4}$	Mn, Al, Fe, Cd, Cr, Ca, Sr	Co, Cr, Fe, Mn
$10^{-4} - 10^{-5}$	Mg	Al
$10^{-5} - 10^{-6}$	Be	Mg, Be

że oznaczanie ich na drodze chemicznej jest dość kłopotliwe. Wykrywalność opracowanej metodyki i dobra precyzyjność pozwoliły przypuszczać, że osiągnięte wyniki będą zadowala-



Rys. 2. Krzywe analityczne do oznaczania manganu, glinu i cynku w stopach magnezowych

jące. Stosowane w przemyśle stopy magnezu zawierają cynk w zakresie stężeń od 0,5 do 6%, glin od 2 do 12%, mangan od 0,1 do 1,5%. Aby zastosować opracowaną metodykę do analizy tego typu stopów sporządzono serię wzorców, które skła-

I. Mg — 93,0%	Al — 5,0%	Zn — 2,0%	Mn — 1,0%
II. Mg — 89,5%	Al — 10,0%	Zn — 0,5%	Mn — 0,5%
III. Mg — 91,0%	Al — 2,5%	Zn — 5,0%	Mn — 1,5%
IV. Mg — 91,7%	Al — 7,0%	Zn — 1,2%	Mn — 0,1%

Tablica 2. Obliczenie wpływu pierwiastków towarzyszących na oznaczanie magnezu w cynku z wewnętrznym standardem Zn 2557 i Be 3130

Próbka	Średni % Mg $\times 10^{-5}$	Odchylenie standard. $\times 10^{-5}$	Liczba stop. swobody k	$t_{obl.}$	$t_{teor.}$ dla prawdop. 5 %	$T_{obl.}$	$T_{teor.}$ dla prawdop. 5 %
Mg 2802/Zn 2557							
0% Al	530	55	5	—	—	—	—
1% Al	583	44	5	0,40	2,228	1,56	5,05
4,7% Al	573	58	8	1,68	2,160	1,12	4,82
20% Al	553	45	5	0,40	2,228	1,51	5,05
Mg 2802/Be 3130							
0% Al	605	40	7	—	—	—	—
1% Al	611	35	8	0,214	2,131	1,128	3,50
4,7% Al	694	29	8	3,780	2,131	1,678	3,50
20% Al	774	18	7	7,600	2,145	2,222	3,79

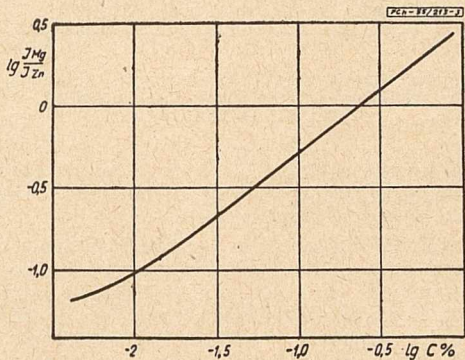
Na podstawie tych wzorców wykreślono krzywe analityczne we współrzędnych normalnych (rys. 2), stosując magnez jako wewnętrzny standard. Dobrano następujące linie analityczne, które w oznaczanych stężeniach charakteryzowały się odpowiednimi wartościami zaczernień i małymi wahaniami względnych natężeń:

Al — 3082 A	Mg — 3096 A
Mn — 2943 A	Mg — 3096 A

Do oznaczeń cynku jako wewnętrzny standard zastosowano linię pochodzącą z elektrod srebrnych 2134 A, gdyż w zakresie krótkofalowym w pobliżu linii cynku Zn 2138 A brak było dogodnych linii magnezu.

Przebieg krzywych analitycznych do oznaczania manganu i glinu jest prostoliniowy. Ze względu na małe natężenie linii cynku w stosunku do tła ciągłego krzywa analityczna jest zakrzywiona. Do obliczania natężeń linii posługiwano się krzywymi kalibrowania płyty dla długości fali $2900 \div 3100 \text{ A}$ i 2138 A.

Błąd oznaczeń spektrograficznych obliczono jako odchylenie standardowe w procentach w stosunku do średniej zawartości oznaczanego pierwiastka. Obliczany był on zawsze na podstawie przynajmniej dwudziestu pomiarów wykonanych na róż-



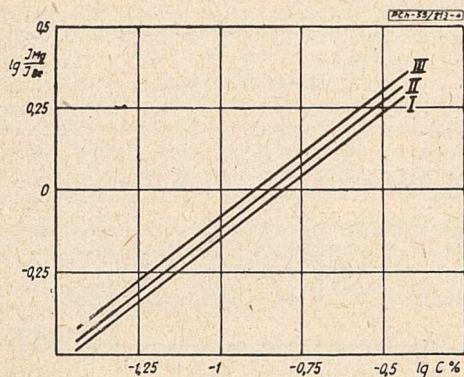
Rys. 3. Krzywa analityczna do oznaczania magnezu w cynku, z cynkiem jako wewnętrznym standardem

nych płytach. Najlepszą precyzyjność charakteryzującą się błędem 2,9% osiągnięto dla glinu, dla manganu błąd standardowy wynosił 4,7%, dla cynku 4%.

b. Oznaczanie magnezu w cynku

Magnez w stężeniach do 1% występuje często w cynku i jego stopach. Bezpośrednie oznaczanie magnezu metodą polarograficzną lub kolorymetryczną napotyka na szereg trudności; oznaczanie spektralne na pomocniczych elektrodach węglowych ze względu na zawartość magnezu w węglu również nie jest dogodne. Korzystając z dużej wykrywalności magnezu opracowano metodę jego oznaczania w zakresie stężeń od 0,005% do 1,0%. Na podstawie siedmiu wzorców (o stężeniach magnezu: 1,0%; 0,3%; 0,1%; 0,05%; 0,04%; 0,01%; 0,005%) wy-

(rys. 3) stosując opisane poprzednio warunki pracy. Jako wewnętrzny standard stosowano cynk, występujący w stałej ilości. W oparciu o pomiary błędu standardowego i bezwzględne wartości zaczernienia linii przyjęto linie analityczne: Mg 2802, Zn 2557. Dla całego zakresu stężeń średni błąd standardowy wynosił około 11%. Ponieważ wynik ten nie był zadowalający oczekiwano, że lepsze wyniki można będzie osiągnąć z innym standardem wewnętrznym. Dogodny okazał się beryl, którego chlorek w ilości 0,0002% dodawano do cynku rozpusz-



Rys. 4. Krzywe analityczne do oznaczania magnezu w cynku, w przypadku różnej zawartości glinu: I — bez glinu, II — 4,7% glinu, III — 20% glinu

zonego w kwasie solnym. Jako linie analityczne przyjęto: Mg 2802, Be 3130 (rys. 4 krzywa I). Błąd standardowy oznaczeń wynosi w tym przypadku 4,9%.

Aby umożliwić analizowanie tą metodą stopów cynkowych zawierających glin zbadano wpływ obecności tego metalu na przebieg krzywych analitycznych w układzie współrzędnych normalnych. Roztwory wzorcowe stosowane do tego celu zawierały oprócz magnezu — glin w stężeniach od 1 do 20%. Wyniki pomiarów wykazały, że przy stosowaniu cynku jako wewnętrznego standardu glin nie powoduje systematycznego przesunięcia krzywej analitycznej. Takie przesunięcie dało się zaobserwować przy stosowaniu berylu jako wewnętrznego standardu (rys. 4).

W celu potwierdzenia wpływu zmiennej ilości glinu na wyniki pomiarów i precyzyjność opracowano je metodami statystycznymi. Na podstawie błędów standardowych każdej serii pomiarów obliczono stosunek wariancji T (stosunek kwadratów błędów standardowych). Porównując obliczoną wartość T z wartością z tablic statystycznych dla poziomu prawdopodobieństwa 5%, wpływu takiego nie stwierdzono. Obliczenie funkcji Studenta (t) pozwoliło na wykazanie systematycznego przesunięcia krzywej²⁴. Przesunięcie to odgrywa istotną rolę dopiero przy stężeniach glinu większych od 1%. Przykłady przeliczeń przytoczone są w tablicy 2.

Dyskusja metody

Opisana aparatura została opracowana po licznych zmianach, których celowość została doświadczalnie potwierdzona. Aparatura jest bardzo prosta i łatwa w obsłudze. Pozwala ona na szybkie analizowanie roztworów. Czas wykonania spektrogramów 10 próbek badanych i wzorców (każda próbka powtórzona trzykrotnie) wynosi około 45 min. Na uwagę zasługuje fakt, że nie są konieczne żadne wstępne czynności, jak nadawanie elektrodom określonego kształtu, nanoszenie próbek i przedpalanie. Jedynie po każdym spektrogramie należy przepłukać elektrody roztworem kwasu solnego lub wodą destylowaną, co nie stwarza dodatkowych trudności.

Czynnikiem umożliwiającym szerokie zastosowanie opisanej metodyki jest bardzo małe zużycie pomocniczych elektrod, powodowane wielokrotnym stosowaniem tych samych elektrod po odpowiednim oczyszczeniu. Doświadczenia wykazały, że zużycie elektrod w czasie długotrwałego iskrzenia jest znikome i nie przewyższa 1 mm w ciągu godziny.

W czasie prowadzonych prób nie udało się nam uzyskać odpowiednio czystych elektrod srebrnych. Zastąpienie zwykłego rafinowanego srebra materiałem spektralnie czystym jest bardzo pożądane jeśli oznacza się małe ilości miedzi, żelaza i ołowiu. Zastąpienie elektrod srebrnych łatwiej dostępnymi czystymi elektrodami węglowymi okazało się niemożliwe ze względu na ich szybkie spalanie się w czasie rozpylania roztworu.

Szczegółowe badania precyzyjności oznaczania i wykrywalności różnych pierwiastków pozwalają na wyciągnięcie wniosków odnośnie przydatności metody do analiz różnego typu. Wykrywalności podane w tablicy 1 odnoszą się do roztworów nie zawierających nadmiaru innych pierwiastków. Obniżenie wykrywalności w obecności pierwiastków towarzyszących oraz niemożliwość stosowania bardziej stężonych niż 2% roztworów soli metali powodują, że opisana metoda nie nadaje się na ogół do oznaczeń zanieczyszczeń śladowych w stopach i metalach. Wyjątkiem jest tu opisany przykład oznaczania magnezu w cynku. Szczególnie duża wykrywalność magnezu oraz nieznaczne jej obniżenie w obecności pierwiastków towarzyszących umożliwia oznaczanie nawet tysięcznych części procentu tego pierwiastka.

Dziedzina, w której opisana metoda analizy roztworów może znaleźć najszersze zastosowanie, jest oznaczanie składników stopowych o zawartości powyżej 0,1%. Jako przykład tego rodzaju analiz podano oznaczanie cynku, glinu i manganu w stopach magnezowych. Łatwe przygotowanie roztworów wzorcowych predestynuje je tam, gdzie wpływy pierwiastków towarzyszących są szczególnie duże, a wykonanie analizy metodami chemicznymi jest trudne.

Całkowicie odmienną dziedziną zastosowania opisanej metody jest bezpośrednie analizowanie cieczy. Wymienić tu można przydatność jej do oznaczania składu wód oraz płynów biologicznych. Możliwe jest oznaczanie w nich metali występujących w śladowych stężeniach ze względu na nieobecność dużego nadmiaru jonów obniżających wykrywalność.

Zastosowanie w spektralnej analizie rozpylania cieczy zapewniającego stałe i równomierne dostarczanie próbki do wzbudzenia pozwala w dużym stopniu wyeliminować, w obecności pierwiastków towarzyszących, przyczyny wzbudzeniowe związane z procesami zachodzącymi na elektrodach. Dzięki temu możliwe jest badanie procesów zachodzących w samym łuku lub iskrze pod wpływem dodatku pierwiastków towarzyszących. Ponadto dzięki dobrej odtwarzalności wyników, nie tylko względnych, ale i bezwzględnych natężeń linii jednego składnika, możliwe jest oddzielne badanie wpływu pierwiastków towarzyszących na linie oznaczanego pierwiastka i linie pierwiastków porównawczych.

Otrzymano 22.9.55

Краткое изложение

Разработан метод спектрографического анализа растворов, непрерывно распыливая исследуемый раствор при помощи несложного оборудования в зону возбуждения. Проведены определения некоторых металлов в сплавах с возбуждением в конденсированной искре. Рассмотрена пригодность этого метода в разного рода анализах. В сплавах магния определялись: алюминий в пределах концентраций от 2 до 12%, марганец — от 0,1 до 1,5% и цинк — от 0,2 до 6,0%. Средняя квадратная ошибка определений равнялась соответственно 2,9%, 4,7% и 4,0%. В цинке магний определялся в пределах от 0,005 до 1%, причем средняя квадратная ошибка равнялась 4,9%. Исследовано также влияние переменного содержания алюминия в анализированном сплаве на сдвиг аналитической кривой.

Summary

A method of spectrographic analysis of solutions consisting in continuous spraying of investigated solution into the excitation zone by means of a simple device has been worked out. Determinations of some metals in alloys have been carried out by applying excitation in a condensed spark. The adaptability of the method for various analyses has been discussed. The following ranges of concentrations of metals in magnesium alloys have been determined: aluminium 2 — 12%, manganese 0,1 — 1,5%, zinc 0,2 — 0,6%. Standard errors of determinations have been respectively: 2,9%, 4,7%, and 4,0%. Magnesium in zinc has been determined in the range of concentration 0,005 — 1% with standard error of 4,9%. The influence of variable content of aluminium in the investigated alloy on the displacement of analytical curve has been studied.

Literatura

1. Scheibe G., Rivas A., *Angew. Chem.*, **49**, 443 (1936)
2. Rivas A., *Angew. Chem.*, **50**, 903 (1937)
3. Nitchie C. C., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **1**, 1 (1929)
4. Scott W., *Standard Methods of Chemical Analysis*, New York 1950

5. Fred M., Nachtrieb N. H., Tomkins F. S., *J. Opt. Soc. Amer.* **37**, 279 (1945)
6. Mann K. E., *Spectrochim. Acta*, **1**, 560 (1941)
7. Groman F., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **180**, 257 (1929)
8. Gerlach W., Schweitzer F., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **195**, 255 (1930)
9. Jolibois P., Bussuet R., *Compt. rend.*, **204**, 1189 (1937)
10. Rohner F., *Helv. Chim. Acta*, **21**, 23 (1938)
11. Svencitskij N. S. *Ž. techn. Fiz.*, **14**, 605 (1944)
12. Feldman C., *Anal. Chem.*, **21**, 1041 (1949)
13. Lamb F. W., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **13**, 185 (1941)
14. Twyman F., Hitchen C. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A133**, 72 (1931)
15. Treadwell W., Walti R., *Helv. Chim. Acta*, **23**, 14446 (1940)

16. Keirs R. J., Englis R., *Compt. rend.*, **204**, 1189 (1937)
17. Lundegårdh H., *Die chemische Spektralanalyse der Elemente*, Jena 1929, 1934
18. Ruslanow A. K., *Zawod. Łab.*, **7**, 573 (1938); *Uzb. AN SSSR*, **4**, 195 (1940)
19. Heller H. A., Lewis R. W., *Anal. Chem.*, **25**, 1038 (1935)
20. Pagliassotti J. P., Porsche F. W., *Anal. Chem.*, **23**, 198 (1951)
21. Melloche V. W., Shapiro R., *Anal. Chem.*, **26**, 347 (1954)
22. Muld W., *Spectrochim. Acta*, **6**, 53 (1953)
23. Blank O. V., Svencitskij N. S., *DAN SSSR*, **44**, 63 (1944)
24. Lopez de Azcona J. M., Martin L. M., *Spectrochim. Acta*, **4**, 265 (1951)

Kontrola prawidłowości analiz spektrograficznych

W. Klimecki

545.82:53.088

Instytut Metalurgii, Gliwice

Kontrola prawidłowości analiz spektrograficznych w oparciu o porównawcze analizy chemiczne nie jest zadowalająca. W razie rozbieżności wyników pozostaje niewyjaśnione faktyczne źródło błędów. Prowadzono spektrograficzne oznaczenia zawartości Si w aluminium jedną metodą w trzech różnych odmianach obserwując systematycznie wartości punktu zrównania. Wykazano, że zmienność punktu zrównania stanowi czuły wskaźnik prawidłowości analiz spektrograficznych.

Wyniki analiz spektrograficznych obarczone są — podobnie jak wszelkie inne wyniki analityczne — pewnymi błędami. Błędy te wpływają z jednej strony na dokładność wyników, z drugiej zaś — na ich powtarzalność.

Na błąd całkowity oznaczenia składają się błąd systematyczny i błąd przypadkowy.

Błąd systematyczny jest powodowany w głównej mierze nie dość dokładnym ustaleniem składu chemicznego wzorców spektrograficznych. Wykonawca analiz spektrograficznych nie ma zazwyczaj wpływu na jakość stosowanych wzorców, a w braku wiarodajnej metody porównawczej nie jest w ogóle w stanie stwierdzić istnienia błędu systematycznego. Błędu tego nie spostrzega się zresztą również wówczas, gdy analizy kontrolne wykonane są metodą chemiczną czy fizykochemiczną w tym samym laboratorium chemicznym, gdyż otrzymane w ten sposób wyniki stanowiły podstawę przy ustalaniu składu wzorców spektrograficznych. Właściwym więc źródłem błędu systematycznego może nie być metoda spektrograficzna, lecz inne metody analityczne stosowane do analiz wzorców.

Metody spektrograficzne nie pozwalają na usuwanie błędów systematycznych takiego pochodzenia, umożliwiają natomiast ich ujawnianie przez porównywanie wyników chemicznych analiz wzorców przeprowadzanych w szeregu różnych laboratoriów i różnymi metodami z wynikami własnych pomiarów fotometrycznych.

Na rysunku 1 podano przykładowo wyniki oznaczeń chemicznych zawartości molibdenu we wzorach żeliwa stopowego. Oznaczenia chemiczne przeprowadzano w pięciu różnych laboratoriach. Ich wyniki przedstawiono na wykresie w układzie logarytm stężeń — różnica zacierzeń wyrażona jako logarytm stosunku wychyleń galvanometru dla pomiarów fotometrycznych z uwzględnieniem funkcji Seidla. Jak widać wyniki oznaczeń chemicznych nie są zgodne. Wyniki poszczególnych laboratoriów traktowane oddzielnie tworzą pięć prostych przesuniętych względem siebie równolegle.

Inne źródło błędów systematycznych ujawnia podobny wykres sporządzony dla oznaczeń chemicznych i spektrograficznych chromu w żeliwie stopowym (rys. 1). Również i w tym przypadku wykres przygotowany z wyników analiz chemicznych wzorców podanych przez pięć różnych laboratoriów w zależności od wyników spektrograficznych. Tworzą one pięć prostych przecinających się przy zawartości około 0,80% Cr. Jedynie więc przy tej zawartości błąd systematyczny nie występuje. Wzrasta on jednak w miarę oddalania się od tej zawartości przybierając przeciwne znaki dla wartości wyższych i niższych.

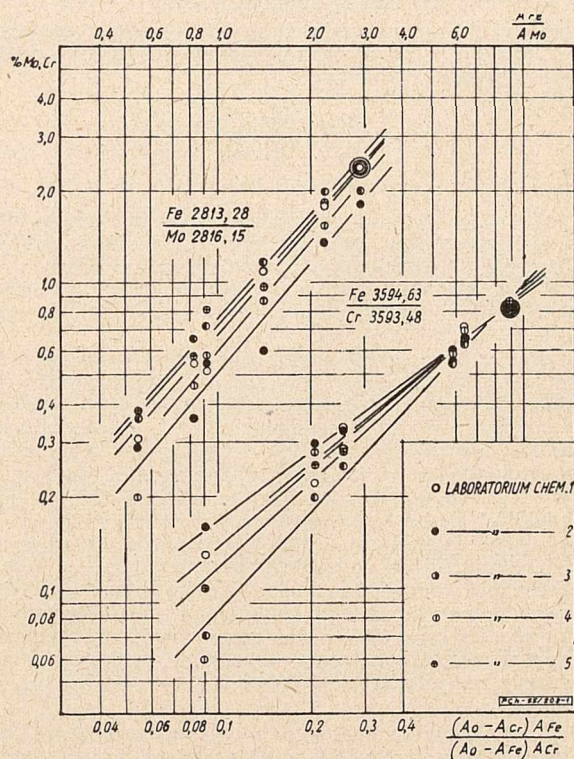
Błędy systematyczne mają decydujący wpływ na dokładność analiz spektrograficznych. Określenie dokładności, stanowiącej średnie odchylenie wyników analiz od rzeczywistych zawartości, jest jednak możliwe jedynie przez porównanie wyników analiz spektrograficznych z wynikami analiz przeprowadzonych inną zupełnie wiarogodną metodą.

W odróżnieniu od błędu systematycznego, którego źródłem są analizy wzorców spektrograficznych, błąd przypadkowy każdego oznaczenia spektrograficznego zależy od niedoskonałości

samej metody spektrograficznej, wad stosowanej aparatury i sumienności wykonawców analiz.

Miarą błędów przypadkowych jest powtarzalność wyników oznaczeń spektrograficznych przeprowadzanych wielokrotnie daną metodą w jednej próbce. Powtarzalnością, w odróżnieniu od dokładności, nazywamy odchylenie poszczególnych wyników od ich średniej arytmetycznej.

Warunki wzbudzania widm, dobór materiału elektrod, sposób przygotowania próbek, geometria elektrod, zastosowane przyrządy, płyty fotograficzne i sposób ich obróbki, sposób ilościowego wykorzystywania spektrogramów oraz szereg innych



Rys. 1 — Wykresy analityczne dla spektrograficznych oznaczeń zawartości Mo i Cr w żeliwie; rozrzut wyników oznaczeń chemicznych różnego pochodzenia.

czynników stanowią najbardziej istotne cechy każdej spektrograficznej metody przeprowadzania analiz ilościowych. Od prawidłowości doboru odpowiednich warunków analitycznych zależy w dużym stopniu powtarzalność wyników oznaczeń wykonywanych daną metodą.

Wykonawca analiz spektrograficznych jest w pełni odpowiedzialny za ścisłe przestrzeganie wszystkich warunków do-

świadczałyby podane dla danej metody w przepisie analitycznym. Niezależnie jednak od czynników normowanych, szeregu innych czynników może w miarę upływu czasu ulegać niedostrzegalnym zmianom wpływając na powstawanie odchyłek wyników analiz. Z tego względu, szczególnie w laboratoriach przemysłowych, konieczne jest systematyczne kontrolowanie prawidłowości stosowanej techniki spektrograficznej przez określanie powtarzalności wyników a jeśli to jest możliwe również ich dokładności.

W Instytucie Metalurgii przyjęto określać powtarzalność opracowywanych metod spektrograficznych przeprowadzając co najmniej 15 potrójnych oznaczeń spektrograficznych w oparciu o spektrogramy naświetlone przynajmniej na trzech różnych płytach fotograficznych.

Powtarzalność oblicza się wówczas na podstawie znanego wzoru, określając wartość tzw. średniego odchylenia kwadratowego σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta k_i^2}{n-1}}$$

gdzie: k_i — wynik danego oznaczenia spektrograficznego

Δk_i — różnica pomiędzy średnią arytmetyczną wszystkich wyników a wynikiem k_i

n — ilość oznaczeń spektrograficznych stanowiących podstawę obliczenia

i — 1, 2, 3, n .

Wartość σ wyrażona jest zawsze w procentach bezwzględnych oznaczanego pierwiastka. Aby ocenić czy powtarzalność wyników jest zadowalająca, konieczne jest równoczesne podanie zawartości procentowej przy jakiej oznaczono σ .

Np. dla opracowanej przez W. Klimeckiego i Z. Kapuścińską metody analizowania żeliwa stopowego¹⁾ powtarzalność oznaczeń molibdenu wyraża się odchyleniem średnim $\sigma = \pm 0,040\%$ Mo przy całkowitej zawartości Mo wynoszącej 0,93%. Podobnie dla oznaczeń chromu σ wynosi $\pm 0,005\%$ Cr przy zawartości 0,25% Cr. Dane te odnoszą się do metody, która stanowiła podstawę dla sporządzenia wykresów na rys. 1.

Korzystniej jest powtarzalność wyników analiz spektrograficznych wyrażać w procentach względnych średniego odchylenia kwadratowego wg wzoru:

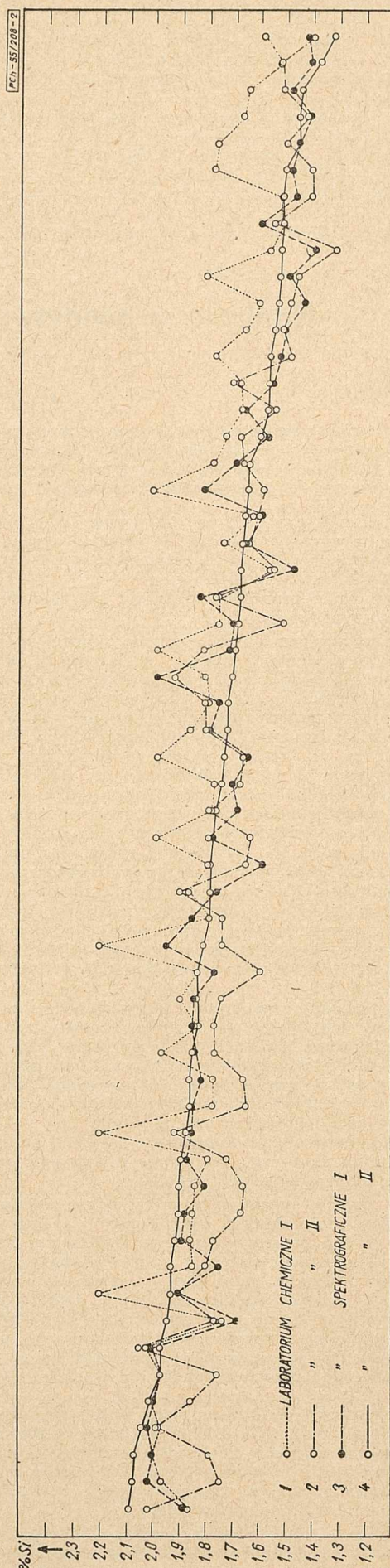
$$v = \sigma \cdot \frac{100}{k} = \frac{100}{k} \sqrt{\frac{\sum \Delta k_i^2}{n-1}}$$

gdzie: k — średnia arytmetyczna wszystkich oznaczeń.

Tak obliczoną wartość v nazywa się coraz częściej współczynnikiem zmienności (ang.: Coefficient of variation lub C. V.) w odróżnieniu od średniego odchylenia kwadratowego σ (ang.: standard deviation). W przypadku wspomnianych oznaczeń Mo i Cr w żeliwie v wynosi odpowiednio $\pm 4,3$ i $\pm 2,0\%$ względnych.

Obliczone z powyższych wzorów wartości σ i v są słuszne jedynie wówczas, gdy ilość oznaczeń n stanowiących podstawę obliczenia była dostatecznie duża. W przypadku omawianych oznaczeń Mo i Cr n wynosiło 24. Jak z tego widać konieczny jest stosunkowo znaczny nakład pracy wyłącznie dla określenia wielkości σ i v . Tego sposobu kontroli błędów przypadkowych nie można więc zalecić dla systematycznego sprawdzania jakości analiz spektrograficznych w laboratorium przemysłowym obciążonym znaczną ilością bieżących prac analitycznych. W praktyce najczęściej przeprowadza się równoległe analizy spektrograficzne i chemiczne pewnego odsetka prób bieżących. Sposób ten nie ujawnia jednak bezpośrednio obniżenia powtarzalności analiz, a w razie powstania rozbieżności pomiędzy wynikami pozostaje otwarta kwestia, która z metod — spektrograficzna czy chemiczna — stanowi właściwe źródło błędów.

Na rysunku 2 przedstawiono przykładowo wyniki porównawczych oznaczeń zawartości Si w 56 próbkach żeliwa. Oznaczenia te, zmierzające do wykrycia przyczyn nadmiernych rozbieżności pomiędzy wynikami laboratorium spektrograficznego I i laboratorium chemicznego I powtórzone w innym laboratorium spektrograficznym II i chemicznym II. Jak widać z wykresu zgodność wyników spektrograficznych I i II jest większa niż zgodność wyników chemicznych I i II. Średnia różnica dla oznaczeń spektrograficznych wynosi 0,07% Si wobec średniej 0,17% Si dla oznaczeń chemicznych I i II. Ponadto najwyższy wynik pochodzi najczęściej, bo w 29 przypadkach, z laboratorium chemicznego I. Najniższy wynik w 28 przypadkach pochodzi z laboratorium chemicznego II. Wszystkie te

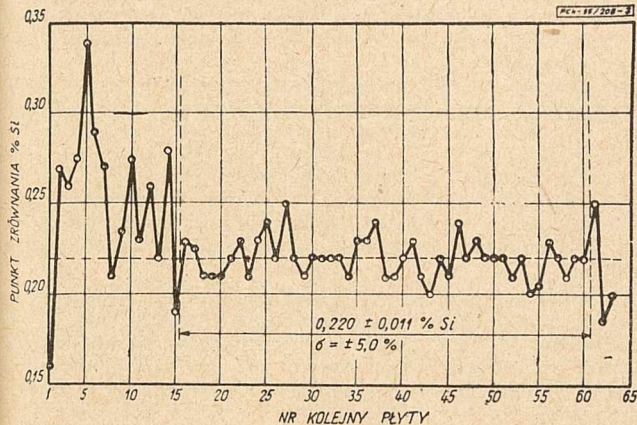


Rys. 2 — Graficzne porównanie wyników oznaczeń zawartości Si w żeliwie, wykonanych na drodze spektrograficznej i chemicznej w laboratoriach I i II.

dane wskazują, że błędami obarczone są raczej oznaczenia chemiczne. Pomimo jednak znacznego nakładu pracy, jakiego wymagało uzyskanie wszystkich danych zebranych na rys. 2, niewyjaśnione pozostaje nadal faktyczne źródło rozbieżności. Jak widać więc prowadzenie równoległych oznaczeń chemicznych nie stanowi zadowalającego sposobu kontroli jakości bieżących analiz spektrograficznych.

Istnieje jednak jakby „wewnętrzna” możliwość kontroli błędów występujących w czasie analiz spektrograficznych. Kontrola ta opiera się wyłącznie na danych zaczerpniętych z bieżących prac spektroanalitycznych z wykorzystaniem wyników pomiarów fotometrycznych oraz opartych na nich wykresach analitycznych.

Pomiary fotometryczne spektrogramów każdego wzorca każdej próbki (zdjętych na płycie fotograficznej zazwyczaj dwu- lub trzykrotnie) winny wykazywać pewną powtarzalność. Różnice nie mogą przekraczać wartości, którą można łatwo ustalić na podstawie obserwacji prowadzonych przez dłuższy okres czasu. Zwiększenie rozbieżności pomiędzy wynikami po-



Rys. 3 — Spektrograficzne oznaczanie zawartości Si w aluminium. Wartości punktu zrównania dla 63 kolejnych płyt fotograficznych. Laboratorium przemysłowe. Generator Orzeszki 16000 V, 0,0015 μ F, bez sterowania. Elektrody obrabiane pilnikiem, daszkowe, o kącie wierzchołkowym około 90°.

miarów poszczególnych spektrogramów jest pierwszą oznaką zaburzeń w biegu analiz spektrograficznych. O ile niezgodność wyników wzrosła jedynie w odniesieniu do spektrogramów analizowanych próbek, dla spektrogramów zaś wzorców nie stwierdzono zwiększenia odchyłen od normy, przyczyn należy szukać w sposobie pobierania względnie przygotowania próbek i występującej w nich segregacji składników.

Obniżenie powtarzalności zaczerpień linii spektralnych zmierzonych w różnych spektrogramach próbek i wzorców przy zachowanej powtarzalności pomiarów na mikrofotometrze świadczy o błędach powstających w czasie naświetlenia spektrogramów a związanych z warunkami wzbudzenia widm, geometrią układu elektrod i ich ustawienia w osi optycznej spektrografu oraz z jakością emulsji fotograficznej.

Niezależnie od powtarzalności wyników pomiarów fotometrycznych należy zwracać uwagę na bieg krzywej analitycznej. Znaczenie mają głównie dwa czynniki: pochylenie krzywej w stosunku do osi zaczerpień oraz wartość procentowa punktu zrównania. Oba te czynniki ulegają od płyty do płyty nieuniknionym wahaniom. Również i w tym przypadku prowadzone przez pewien okres czasu obserwacje pozwalają na ustalenie normalnych dla danej metody i danych warunków lokalnych odchyłen.

Nadmierne zwiększenie pochylenia krzywej analitycznej względem osi zawartości procentowych świadczy o obniżonej kontrastowości spektrogramów. Przyczyną może być niewłaściwa obróbka fotograficzna w ciemni, bądź też obniżenie jakości emulsji fotograficznej, wzrost natężenia światła itp. W wyjątkowych przypadkach przyczyna tkwić może w niewłaściwych warunkach pomiarów fotometrycznych, jak np. nadmiernej szerokości szczeliny mikrofotometru, padanie światła rozproszonego na fotokomórkę, nierównoległość obrazu linii spektralnej i szczeliny mikrofotometru itp.

Zmniejszenie pochylenia krzywej analitycznej względem osi zawartości procentowych przy niezmiennych rozrzutach ΔS (różnicy zaczerpień linii tworzących parę analityczną) prowadzi do zwiększenia powtarzalności oznaczeń i jest objawem pożądanym.

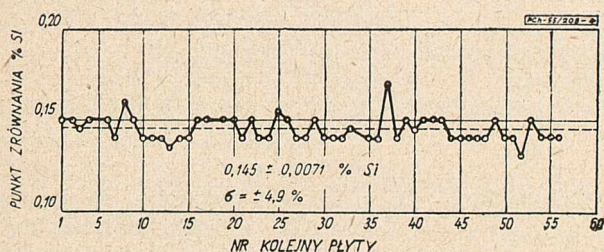
Tablica 1. Spektrograficzne oznaczanie zawartości krzemu, żelaza i miedzi w aluminium. Przepis analityczny

A. Wykonywanie zdjęć	
Spektrograf	ISP-22 lub inny o średniej dyspersji np. Q-24 lub o pośredniej dyspersji np Q-12
Oświetlenie szczeliny	trójsoczewkowe odległości soczewek według atestatu
Przesłona na soczewce pomocniczej	Φ 15 mm
Szerokość szczeliny spektrografu	0,040 mm
Wysokość szczeliny	≥ 1 mm dostosowana do przesuwu kasety spektrograficznej
Ustawienie optyki przyrządu	według atestatu
Płyty fotograficzne	G. 5,5 9×24 lub 9×12 umieszczane w odległości 3÷4 cm od prawej krawędzi kasety
Układ elektrod	Elektrody przecinkowe np Φ 5 mm odlewane w kokili stalowej. Odlew szybko chłodzony, tak aby struktura metalu była drobno-ziarnista, wolna od dendrytów. Końce elektrod oczyszczane pilnikiem na kształt daszku o kącie rzędu 90°, lub zataczane na stożek o kącie wierzchołkowym 135°
Odległość elektrod	3 mm; elektrody zamocowane w uchwycie tak, aby krawędź daszka przebiegała wzdłuż osi optycznej przyrządu
Czas przediskrzewania	15 sek.
Czas naświetlania	45 sek.
Wzbudzenie widm	Prosty układ iskry skondensowanej wysokiego napięcia: transformator Orzeszki 0,6 kVA, 220/16000 V, pojemność kondensatorów załączonych równoległe do uzwojenia wtórnego: 0,0015 μ F, dodatkowy iskiernik wyłączony, opory omowe 2×6000 k Ω w szereg z uzwojeniem wtórnym
B. Proces fotograficzny	
Normalny stosowany do celów spektrograficznych	
C. Pomiary fotometryczne	
Mikrofotometr	MF 2 lub inny nierejestrujący
Powiększenie obrazu	20 x
Szerokość szczeliny	0,80 mm
Wysokość szczeliny	16 mm
Skala	logarytmiczna 0 ÷ ∞
Linie do fotometriowania	Si — 2516A (położenie na płycie fotograficznej — 10,6 cm ²) Fe — 2599A (11,5 cm ²) Al — 2669A (12,3 cm ²) Cu — 3247A (16,6 cm ²)

*) dane dla spektrografu ISP-22

Drugi bardzo pożyteczny czynnik kontrolny stanowi wspominany punkt zrównania. Punkt zrównania określa zawartość procentową oznaczanego pierwiastka, przy której — dla danych warunków doświadczalnych — zachodzi zrównanie natężeń obu linii spektralnych — analitycznej i porównawczej ($\Delta S = 0$; $A_w : A_x = 1$). Wartość punktu zrównania odczytuje się z łatwością z wykresu dla każdej płyty fotograficznej. Podlega ona również pewnym wahaniom. Przyczyny tych wahań tkwią w niedoskonałości metody analitycznej i stosowanych przyrządów. Ponadto, jeśli punkty wyznaczone przez wzorce nie układają się dokładnie na linii prostej, powstaje dodatkowo błąd w czasie wykreślenia krzywej analitycznej, która nie przecina już linii $\Delta S = 0$ ($A_w : A_x = 1$) w faktycznym punkcie zrównania. Dzięki temu odczytywane z każdego wykresu analitycznego wartości punktu zrównania stanowią bardzo czuły wskaźnik jakości analiz.

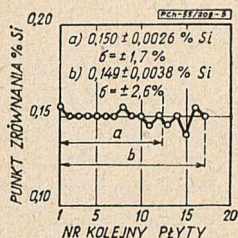
Na rysunku 3 przedstawiono zmiany punktu zrównania zaobserwowane przy spektrograficznych oznaczeniach zawartości



Rys. 4 — Spektrograficzne oznaczanie zawartości Si w aluminium. Wartości punktu zrównania dla 53 kolejnych płyt fotograficznych. Laboratorium przemysłowe. Generator IG-2, 13000 V, 0,02 μ F, 0,15 mH, ze sterowaniem. Elektrody obrabiane pilnikiem, daszkowe, o kącie wierzchołkowym około 90°.

ci Si w aluminium przeprowadzonych kolejno na 63 płytach fotograficznych.

Analizy przeprowadzono w laboratorium przemysłowym przy zastosowaniu metody podanej w tablicy 1²⁾. Na wykresie rozróżnić można wyraźnie 3 okresy. W okresie pierwszym (płyty nr 1 ÷ 15) wartości punktów zrównania wykazują duże rozbieżności związane z rozruchem laboratorium spektrograficz-



Rys. 5 — Spektrograficzne oznaczanie zawartości Si w aluminium. Wartości punktu zrównania dla 17 kolejnych płyt fotograficznych. Laboratorium naukowo-badawcze. Generator Feussnera FF-20, 12000 V, 0,002 μ F, 0 mH, bez sterowania. Elektrody zatacane na tokarce w kształt stożka o kącie wierzchołkowym 135°.

nego i szkoleniem wykonawców. Okres drugi (płyty 16 ÷ 60) jest okresem prawidłowego przebiegu analiz. Średnia wartość punktu zrównania wynosi 0,220% Si przy powtarzalności $\sigma = \pm 0,011\%$ Si. ($v = \pm 5,0\%$ względnych). Wreszcie w okresie trzecim (płyty nr 61 ÷ 63) zaznaczała się gorsza powtarzalność punktu zrównania. Było to spowodowane tym, że polecono przedwcześnie nowemu niedostatecznie wyszkolonemu pracownikowi samodzielne wykonywanie analiz.

Powtarzalność punktu zrównania może również stanowić podstawę dla porównania jakości różnych metod spektrograficznych i ich odmian. Na rys. 4 przedstawiono zmiany punktu zrównania w czasie spektrograficznych oznaczeń zawartości Si w aluminium, wykonywanych metodą według tablicy 1, w tym samym laboratorium lecz przy użyciu innego generatora iskry.

Prototyp generatora Orzeszki zastąpiono przez radziecki generator iskry IG-2, wprowadzając sterowanie wyładowań przy pomocy dodatkowego iskrownika w układzie iskry podwójnej Rajskego. Jak widać z rysunku 4 zmieniła się znacznie wartość bezwzględna punktu zrównania z 0,220 na 0,145% Si, co świadczy o zmianie charakteru wyładowań iskrowych i wynikłym stąd zwiększeniu natężenia linii analitycznej Si — 2516 w stosunku do linii porównawczej Al — 2669. Niezmieniona pozostała powtarzalność ($\pm 4,9\%$ w porównaniu z $\pm 5,0\%$).

Trzecią odmianę tej samej metody stosowano w laboratorium spektrograficznym Instytutu Metalurgii, wzbudzając widma przy użyciu generatora iskry Feussnera typ FF-20 (12000 V, 0,002 μ F, L = 0 mH, bez sterowania). Wprowadzono jedynie zataczanie końców elektrod na tokarce w stożek o kącie wierzchołkowym 135° zamiast stosowanego w laboratorium przemysłowym ręcznego spiłowywania pilnikiem daszka o kącie rzędu 90°.

Zmienność punktu zrównania dla wykonywanych w tych warunkach oznaczeń Si przedstawia rys. 5. Średnia wartość bezwzględna punktu zrównania (0,149) jest zbliżona do otrzymanej przy pracy na generatorze IG-2 (rys. 4). Natomiast znacznie poprawiła się powtarzalność i wynosi obecnie $\pm 1,74$ względnie $\pm 2,6\%$.

Powtarzalność $\pm 1,74\%$ obliczono na podstawie wyników dla pierwszych 12 płyt wykonanych przez dobrze wyszkolony personel laboratoryjny. Powtarzalność $\pm 2,6\%$ obejmuje również dalsze 5 płyt (nr 13 ÷ 17), które wykonali uczestnicy kursu analizy spektralnej w ramach ćwiczeń praktycznych. Tak dobre wyniki uzyskano mimo zastosowania wyładowań iskrowych bez sterowania dzięki wprowadzeniu staranniejszej obróbki mechanicznej elektrod drogą toczenia zamiast ręcznego piłowania.

Jak widać z przytoczonych przykładów punkt zrównania stanowi czynnik, który obok generatora wzbudzenia i jego parametrów V, C, L może w dużej mierze charakteryzować warunki wzbudzania widm, zmiany zaś wartości punktu zrównania są bardzo czułym wskaźnikiem jakości oznaczeń spektrograficznych.

Otrzymano 18.VI.55

Краткое изложение

Контроль правильности спектрографических анализов на основании сравнительных химических анализов неудовлетворителен и в случае противоречивых результатов невозможно выяснить, что является фактическим источником погрешностей. В связи со спектрографическими определениями Si в алюминии по одному методу в 3 различных модификациях систематически наблюдалось значение точки сравнения. Показано, что переменность точки сравнения является чувствительным индикатором качества спектрографических анализов.

Summary

The control of correctness of spectrographic analyses based on the referential chemical analyses is not satisfactory. In case of divergence of results the real source of error can not be explained. The plate to plate variation of the index point value was studied when carrying out spectrographic determinations of Si in aluminium by a method in three modifications. It has been found that the variation of the index point value is a sensitive detector of errors resulting in changes of the analytical procedure.

Literatura

1. Klimecki W., *Prace Instytutów Ministerstwa Hutnictwa*, 7, 183 (1955)
2. Klimecki W., Biernacka H., *Projekt racjonalizatorski*, Instytut Metalurgii 605/55

UWAGA CZYTELNICY!

Pewność regularnego otrzymywania naszego czasopisma daje jedynie zgłoszenie prenumeraty na warunkach i w terminach podanych na drugiej stronie okładki

Analiza spektrograficzna czystego ołowiu

J. Downarowicz i W. Małecki

546.815.04:545.82

Opisano metodę spektrograficznego oznaczania pięciu zanieczyszczeń (srebro, miedź, bizmut, kadm i tal) w czystym ołowiu. Opracowano również względną prostą metodę sporządzania wzorców spektralnych ołowiu. Metoda została opracowana dla potrzeb przemysłu akumulatorowego, przy czym posługiwano się spektrografem kwarcowym o średniej dyspersji. Próbkę wzbudzano w łuku prądu zmiennego z przerywaczem. Jako przeciwelektrody używano pręcika ze spektralnie czystego węgla. Stosowano osłabiacz trójstopniowy. Pomiary fotometryczne przeprowadzano na mikrofotometrze Zeissa. Metodę opracowano dla następującego zakresu stężenia zanieczyszczeń: srebro od 0,00018‰ do 0,0098‰, miedź od 0,0015‰ do 0,051‰, bizmut od 0,0011‰ do 0,0049‰, kadm od 0,0009‰ do 0,050‰, tal od 0,0070‰ do 0,056‰. Powtarzalność oznaczeń, którą uzyskano dla tych pięciu zanieczyszczeń, wynosiła odpowiednio: 5,4%, 2,7%, 5,0%, 3,1% i 3,5%.

1. Wstęp

Trudności, na jakie napotyka analityk zmuszony do stosowania metod klasycznych przy oznaczaniu zanieczyszczeń śladowych w metalach o wysokim stopniu czystości, są dobrze znane zatrudnionym w laboratoriach analitycznych i nie wymagają szczegółowego omawiania. Bezkonkurencyjną pod względem szybkości, dokładniejszą od innych metod w zakresie oznaczania śladowych stężeń pierwiastków, oszczędne w zużyciu badanego materiału i tanie w wykonaniu, oraz trwale dokumentujące otrzymane wyniki metody analizy spektrograficznej znajdują coraz powszechniejsze zastosowanie w analizie światowej.

W niniejszej pracy podano szczegółową metodę analizy spektralnej ołowiu na zawartość bizmutu, miedzi, srebra, talu i kadmu, opracowaną dla potrzeb przemysłu akumulatorowego. Przemysł ten jest jak wiadomo odbiorcą najczystszych gatunków ołowiu, produkowanych przez hutnictwo. Metoda została wypróbowana na kilkuset próbkach produkcyjnych i całkowicie spełniła pokładane w niej nadzieje.

Fakt przodowania przemysłu akumulatorowego w dziedzinie analizy śladowej ołowiu w stosunku do producenta tego metalu jest zgodny z tendencjami światowymi w tym względzie. Odbiorca jest zawsze bardziej zainteresowany od producenta w czystości otrzymywanego produktu, toteż inicjatywę w opracowywaniu analizy spektralnej ołowiu przejawiał zawsze najprzód przemysł akumulatorów, a nie hutnictwo, które dopiero w konsekwencji wprowadzało nowoczesne metody analityczne dla kontrolowania swojej produkcji¹⁾.

2. Dane z literatury

Literatura na temat analizy spektralnej ołowiu jest względnie uboga. Przyczyną małego zainteresowania tym metalem przez pracownię spektralne jest przypuszczalnie jego stosunkowo mniejsze rozpowszechnienie i zastosowanie (w porównaniu z takimi metalami jak żelazo, miedź czy glin), jak również napotykanie przy pracy z nim specyficzne trudności powodowane łatwotopliwością, niskim potencjałem wzbudzenia, szybkim utlenianiem się w wysokich temperaturach i dużą toksycznością.

Śród wcześniejszych prac dotyczących analizy spektralnej ołowiu należy wspomnieć o pracach Gerlacha i Schweitzera (2), Guenthera (3), Seitha i Hofera (4), oraz Breckpota (5). Dotyczyły one w zasadzie analizy jakościowej, względnie półilościowej oceny zawartości pierwiastków obcych w ołowiu.

Do wyczerpujących prac dotyczących tematu należy zaliczyć publikację Balza (6) dla potrzeb niemieckiego przemysłu akumulatorowego, oraz Mrgudicha (1) reprezentującego olbrzymi amerykański przemysł akumulatorowy.

Śród publikacji radzieckich (zresztą najliczniejszych) należy wymienić prace wykonane w Instytucie Przemysłu Akumulatorowego ZSRR przez Zaka (7), Zaka i Ruwinską (8) oraz prace wykonane w innych zakładach jak Aleksiejewa (9), Zaka (10), Taganowa (11) oraz Brickego (12).

Z przytoczonych prac wynika, że do analizy spektralnej czystych gatunków ołowiu stosowano raczej wzbudzenie łukowe (ze względu na jego dużą wykrywalność) podczas gdy wzbudzenie iskrowe stosowane było przeważnie do analizy ołowiu nierafinowanego.

Co do wykrywalności zanieczyszczeń w ołowiu, to napotyka się w literaturze na zdumiewające rozbieżności. Tak np. w wypadku oznaczania zawartości srebra Hughes (13) podaje, że graniczna wykrywalna zawartość wynosi 0,000001‰. Arreghini i Songa (14) — 0,00003‰, a Scalise (15) — 0,001‰

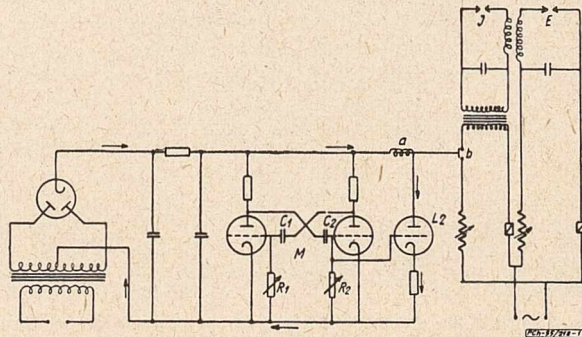
3. Część doświadczalna

3.1. Aparatura spektralna

W toku pracy posługiwano się niemal standardowym już w kraju zestawem aparatury spektralnej, tj. spektrografem o średniej dyspersji typu ISP-22, z optyką kwarcową, mikro-fotometrem nierejestrującym Zeissa (Schnellphotometer II), spektroprojektorem typu PS-18 i generatorem łuku prądu zmiennego typu PS-39.

3.2. Wybór metody wzbudzenia

Ze względu na konieczność oznaczania bardzo drobnych ilości zanieczyszczeń założono z góry konieczność stosowania wzbudzenia łukowego. Niska temperatura topnienia ołowiu uniemożliwiała oczywiście ciągłą pracę generatora i zaszła konieczność stosowania urządzenia do przerywania łuku. We własnym zakresie zbudowano przerywacz elektronowy, którego zasada działania przedstawia się następująco¹⁰⁾: w obwodzie zasilającym transformator Tesli generatora PS-39 (rys. 1)



Rys. 1. Zasada działania przerywacza łuku z multiwibratorem.

umieszczono elektromagnetyczny przełącznik stykowy (1), sterowany przez układ multiwibratorowy (M), tj. pewnego rodzaju generator drgań typu prostokątnego. Jeżeli w obwodzie głównym płynie prąd (drogę prądu oznaczono strzałkami), wówczas elektromagnes (a) poprzez styk (b) przerywa obwód transformatora Tesli i łuk się nie pali. Kiedy jednak z multiwibratora przyjdzie na siatkę lampy (2) impuls o znaku przeciwnym, tj. ujemnym, lampka zostaje zablokowana, prąd nie płynie, elektromagnes przestaje działać, następuje zwarcie obwodu transformatora Tesli i zapłon łuku między elektrodami (E). Po chwili sytuacja się odwraca i na siatkę lampy ponownie przychodzi impuls dodatni. Czas trwania impulsów wysyłanych przez multiwibrator można regulować zmieniając pojemności C_1 i C_2 , lub opory R_1 i R_2 .

Zastosowanie wspomnianego przerywacza rozwiązało radykalnie zagadnienie wyboru najodpowiedniejszej metody wzbudzenia.

Inne warunki wzbudzenia przedstawiały się następująco:

natężenie prądu — 6 A;

czas palenia — 50 błysków (ok. 2 minut). Czas błysku — 0,5 sek., a czas trwania przerwy między błyskami — 1 sek. Ilość błysków ustalono na 50 doświadczalnie ze względu na dogodny dla fotometrowania stopień zaczernienia poszczególnych linii analitycznych przy jeszcze niezbyt silnym tle na kłiszy;

szerokość szczeliny spektrografu — 0,020 mm;

oświetlenie szczeliny — układ trójsołeczkowy z pośrednim diafragmowaniem. Zamiast jednak zwykłej soczewki, osadzonej bezpośrednio na szczelinie, użyto soczewki stanowiącej równocześnie trójstopniowy filtr osłabiający, przepuszczający

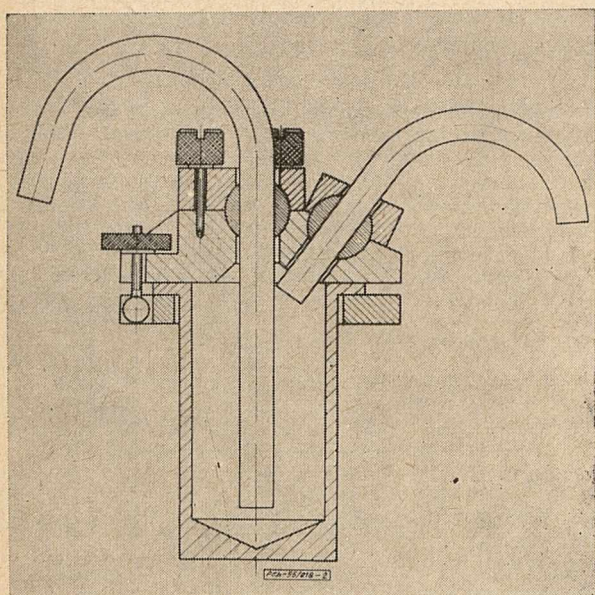
4%, 100% i 20% emitowanego promieniowania. Osłabiacz ten należący do wyposażenia spektrografu typu Q-24 udało się przystosować do ISP-22. Użycie tego osłabiacza wpłynęło w decydujący sposób na pokonanie trudności, związanych z fotometrowaniem linii analitycznych.

3.3. Materiał fotograficzny i jego obróbka

W toku pracy wypróbowano szereg różnych gatunków klisz i wywoływaczy. Najodpowiedniejszymi okazały się z klisz produkcji krajowej klisze G 3.0, tj. graficzne, nieczułe na barwę o normalnej gradacji.

Klisze wywoływano w zupełnie zadowalająco pracującym wywoływaczu kontrastowym produkcji Filmu Polskiego, w przeciągu 3 minut przy temperaturze 20°C stosując metodę „kołysania kiuwetą”. W ciągu tego czasu krzywa charakterystyczna osiąga maksymalne nachylenie ($\gamma = 1,6$), a tło jeszcze się nie pojawia.

Przebieg krzywej charakterystycznej emulsji dla poszczególnych linii widmowych wyznaczano za pomocą osłabiacza



Rys. 2. Tygiel do sporządzania stopów w atmosferze wodoru.

9-stopniowego. Orientacyjny przebieg tych krzywych można również określić bezpośrednio ze zdjęcia przez osłabiacz trójstopniowy.

Klisze utrwalano w utrwalaczu kwaśnym produkcji Filmu Polskiego, przemylano przez ok. 30 minut wodą bieżącą, po czym wodą destylowaną, wreszcie suszono w strumieniu ciepłego powietrza oczyszczonego od kurzu przepuszczeniem go przez filtr olejowy.

3.4. Fotometrowanie

Fotometrowania uzyskiwanych linii widmowych dokonywano na mikrofotometrze Zeissa zasilanym dwiema bateriami akumulatorów. Szerokość szczeliny mikrofotometru ustalono na 0,5 mm, co wynosiło około $\frac{1}{2}$ szerokości linii, a wysokość na 18 mm. Jest to maksymalna wielkość powierzchni szczeliny możliwa jeszcze do stosowania w tym wypadku.

Obrazy linii rzutowano na szczelinę z 30-krotnym powiększeniem. Wychylenia galvanometru odczytywano bezpośrednio na skali zaczerńień.

3.5. Elektrody

Celem zachowania jednego z podstawowych atutów analizy spektralnej tj. jej szybkości, założono z góry stosowanie elektrod odlanych z badanego metalu. Elektrodom nadano postać pręcików cylindrycznych o długości 80 mm i średnicy 8 mm.

W pierwszej fazie pracy stosowano obydwie elektrody z ołowiu, powodowało to jednak dużą niestabilność palenia się łuku przerywanego (niepełny czas trwania błysku lub nawet całkowity brak zapłonu) ze względu na szybkie narastanie grubej nieprzewodzącej warstwy tlenku szczególnie na górnej elektrodzie. Trudności te usunięto przez zastosowa-

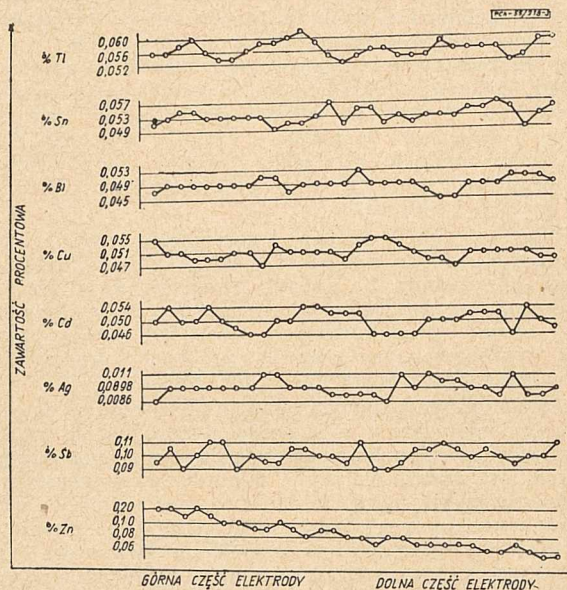
nie przeciwelektrody z węgla spektralnie czystego produkcji FOCH w kształcie pręcika cylindrycznego o średnicy 6 mm.

Powierzchnię obydwu elektrod zataczano na płasko. Odległość między elektrodami ustalono na 2,5 mm, nastawianą każdorazowo za pomocą szablonu.

3.6. Wzorce spektralne ołowiu

Komplet wzorców spektralnych ołowiu o wymaganych zakresach stężeń poszczególnych zanieczyszczeń sporządzono we własnym zakresie na drodze spreparowania syntetycznych stopów.

Stopy sporządzono w specjalnie skonstruowanym dla tego celu tyglu stalowym nagrzewanym w elektrycznym piecyku mufowym, w atmosferze wodoru (rys. 2). Jedna z rurek została doprowadzona prawie do dna tygla, przez co uzyskano



Rys. 3. Równomierność rozmieszczenia składników w zaprawie

intensywne mieszanie wodorem roztopionego metalu. Przy wylewaniu stopów z tygla zmieniano kierunek przepływu wodoru i wypychano nim w ten sposób metal do podstawionej wlewniczki. Przez zastosowanie takiego systemu pracy wyeliminowano całkowicie straty wywoływane utlenianiem się ołowiu.

Wlewniczka posiadała specjalnie powiększoną przestrzeń dla nadlewu celem zapewnienia możliwości wykonania analizy chemicznej z danego wytopu.

W pierwszej fazie sporządzono stop wyjściowy (tzw. zaprawę) o następującym składzie: Cu — 0,05%; Ag — 0,01%; Sb — 0,10%; Zn — 0,10%; Cd — 0,05%; Bi — 0,05%; Sn — 0,05%; i Ti — 0,064%. Następnie odważone ilości zaprawy rozcieńczano w odpowiednich proporcjach czystym ołowiem. Ołów użyty do sporządzenia wzorców miał czystość 99,996% i został oczyszczony przez Instytut Metali Nieżelaznych. Poszczególne domieszki wprowadzono do roztopionego ołowiu w postaci odważek czystych metali, (z wyjątkiem talu, który wprowadzono w postaci stopu z ołowiem o zawartości 9,25% Ti) w uprzednio podanej kolejności. Cały proces topienia przebiegał w atmosferze wodoru, przy czym po dodaniu każdej domieszki mieszano wodorem zawartość tygla w przeciągu 15 minut.

3.7. Kontrola składu wzorców

Elektrody odlane z wspomnianej uprzednio zaprawy zbada- no na równomierność rozmieszczenia składników dodanych do ołowiu na drodze wykonania 30 zdjęć spektralnych, przy czym każde zdjęcie wykonywano ze świeżo zeszlifowanej powierzchni elektrody, zbierając za każdym razem pilnikiem ok. 2 mm długości pręcika. Na rys. 3 przedstawiono przebieg zmian zaczerńień względnych poszczególnych par linii analitycznych w zależności od miejsca wzbudzenia na elektrodzie.

Jak widać z rysunku, segregacja dodanych do ołowiu domieszek nie zachodzi, względnie jest mniejsza od błędów ozna-

czeń spektralnych z wyjątkiem cynku, którego zawartość ma-
leje od góry ku dołowi elektrody i dla którego nie uzyskano
dostatecznie jednorodnych dla celów analizy spektralnej sto-
pów nawet po wmontowaniu do tygla mieszałki mechanicz-
nego poruszanego szybkoobrotowym silniczkiem elektrycznym
(spowodowane jest to przypuszczalnie szczególnymi własno-
ściami układu Pb/Zn).
Po stwierdzeniu zadowalającej równomierności rozmieszcze-
nia dodanych składników, poddano zaprawę wielokrotnej ana-
lizie chemicznej przy pomocy różnych metod. Wyniki analizy
podano w tablicy I:

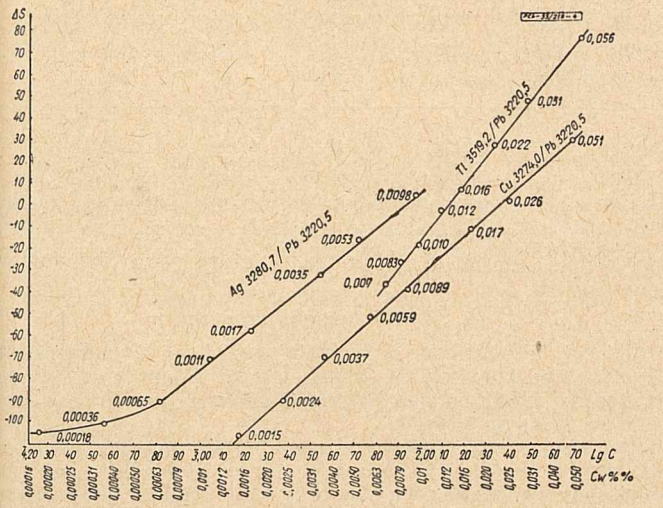
3382,89 Å, jedna linia bizmutu Bi I 3067,72 Å, dwie linie kad-
mu Cd I 2288,02 Å i Cd I 3403,70 Å oraz dwie linie talu Tl I
3519,24 Å i Tl I 3529,43 Å.
Wszystkie wymienione linie odznaczają się wystarczającą
czułością stężeniową. Jako linie odniesienia przyjęto dla
wszystkich pierwiastków jedną i tą samą linię ołowiu: Pb II
3220,54 Å. Homologiczność linii zanieczyszczeń w stosunku do
tej linii ołowiu była wielokrotnie sprawdzana przez różnych
autorów^{2,3,4,5,9)} i kwestią tą specjalnie się nie zajmowano.
Najlepsze wyniki uzyskano dla następujących par linii:
Cu 3274,0/Pb 3220,5; Ag 3280 7/Pb 3220,5; Bi 3067, 7/Pb 3220,5;

Tablica I Wyniki analizy chemicznej zaprawy dla sporządzenia wzorców spektrograficznych ołowiu

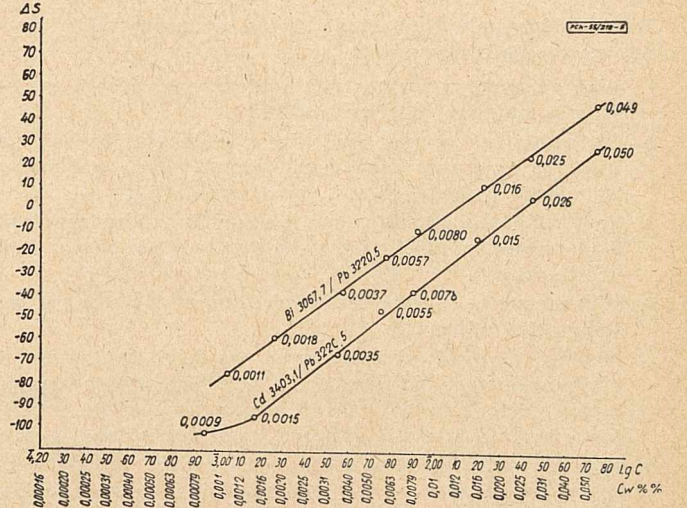
Składnik oznaczany	Zawartość obliczona z wsadu, %	Zawartość z uwzględnie- niem ilości składnika w ołowiu wyjściowym, %	Zawartość znale- ziona (średnia z 5 oznaczeń) %	Uwagi
Cu	0,050	0,0507	0,051	Cu — polarograficznie w roztworze amoniakalnym
Bi	0,050	0,0506	0,049	Bi — polarograficznie w roztworze winianowym;
Cd	0,050	0,0508	0,050	Cd — polarograficznie w roztworze amoniakalnym
Ag	0,010	0,010	0,0098	Ag — przez kupelację;
Tl	0,064	0,064	0,056	Tl — wagowo jako TlI ₃ ;
Sn	0,050	0,051	0,053	Sn — objętościowo, mianowanym roztworem jodu;
Sb	0,10	0,1007	0,10	Sb — objętościowo, mianowanym roztworem KBrO ₃

Mając ustalony skład zaprawy rozcieńczono odpowiednio jej
odważki w różnych proporcjach czystym ołowiem celem
otrzymania zestawu wzorców o wymaganym zakresie stężeń.
Nadlewę stopów otrzymanych przez rozcieńczenie poddano
również wielokrotnej analizie chemicznej.
Po zrobieniu kontrolnych spektrogramów okazało się, że
przy zawartościach cyny < 0,004% i antymonu < 0,008%0

Cd 3403,1/Pb 3220,5 i Tl 3519,2/Pb 3220,5. Odpowiadające
tym parom krzywe analityczne są pokazane na rys. 4 i 5.
Metoda analityczna opierała się na metodzie wzorców we-
wnętrznych, w szczególności była to tzw. metoda trzech
wzorców Zeissa.
Metoda ta polega na tym, że na jednej kliszy fotografuje
się nie mniej niż trzy wzorce i na podstawie tych zdjęć spo-



Rys. 4. Krzywe analityczne dla oznaczania zawartości srebra, talu i miedzi.



Rys. 5. Krzywe analityczne dla oznaczania zawartości bizmutu i kadmu.

linie analityczne tych pierwiastków nie nadają się już do fo-
tometrowania, a więc bezpośrednie spektralne oznaczanie ich
zawartości w ołowinach akumulatorowych okazało się nie-
możliwe.

Ostateczny skład wzorców spektralnych ołowiu, zastosowa-
nych do analiz próbek produkcyjnych, podano w tablicy II.

3.8. Wybór par linii analitycznych i metody interpretacji
ilościowej

Widmo czystych gatunków ołowiu jest bardzo ubogie i wy-
bór par linii analitycznych ograniczony był niemal wyłącznie
do najczulszych linii poszczególnych pierwiastków pojawiają-
cych się już przy śladowych zawartościach.

Do dyspozycji stały: dwie linie miedzi Cu I 3247, 54 Å; Cu I
3273,96 Å, dwie linie srebra Ag I 3280,68 Å i Ag I

rządza się wykres o współrzędnych stanowiących z jednej
strony różnice zaczernień (Δ S) pary analitycznej, a z drugiej
strony logarytm stężenia (lg c). Metoda opiera się na ogólnym
wzorze:

lg R = lg $\frac{f_1}{f_0}$ = b lg c + lg a (1)

Dla danej kliszy między natężeniem I linii i wywoływa-
nym przez nią zaczernieniem S kliszy istnieje prosta zależ-
ność, wyrażająca się wzorem:

S = γ lg f — i (2)

gdzie: γ — jest współczynnikiem kontrastowości kliszy
a i tzw. bezwładnością.

Tablica III
Skład wzorców spektralnych ołowiu

Wzorzec Nr	Zawartość, %				
	Cu	Ag	Bi	Cd	Tl
11	0,051	0,0098	0,049	0,050	0,056
12	0,026	0,0053	0,025	0,026	0,031
13	0,017	0,0035	0,016	0,015	0,022
14	0,0089	0,0017	0,0080	0,0078	0,016
15	0,0059	0,0011	0,0057	0,0055	0,012
16	0,0037	0,00065	0,0037	0,0035	0,010
17	0,0024	0,00036	0,0018	0,0015	0,0083
18	0,0015	0,00018	0,0011	0,0009	0,0070

Biorąc pod uwagę obie linie można napisać:

$$S_1 = \gamma_1 \lg \mathcal{J}_1 - i_1; \quad S_0 = \gamma_0 \lg \mathcal{J}_0 - i_0$$

Jeżeli obie linie są położone blisko siebie, wówczas:

$$\gamma_1 = \gamma_0 \quad \text{i} \quad i_1 = i_0$$

a stąd:

$$\Delta S = S_1 - S_0 = \gamma \lg \frac{\mathcal{J}_1}{\mathcal{J}_0} = \gamma \lg R \quad (3)$$

a więc wzór (1) można napisać w postaci:

$$S = \gamma b \lg c + \gamma \lg a \quad (4)$$

Wzór ten jest analitycznym wyrażeniem wykresu, jaki otrzymujemy w metodzie trzech wzorców. Ze względu na występowanie w tym wzorze współczynnika γ wynika konieczność fotografowania wzorców i próbek analizowanych na jednej kliszy. Poza tym należy zauważyć, że dla zachowania prostoliniowości przebiegu krzywej analitycznej należy pracować w zakresie normalnych zaczerwień.

Przy posługiwaniu się metodą trzech wzorców należy wykonać następujące czynności:

1. Wybrać grupę wzorców typu analizowanej próbki w ilości nie mniejszej od trzech sztuk.
2. Sfotografować widma wzorców i badanych próbek na jednej kliszy przy zachowaniu jednakowych warunków wzbudzenia, oświetlenia i czasu ekspozycji.
3. Po wywołaniu, utrwaleniu i wysuszeniu kliszy zmierzyć dla wszystkich zdjęć zaczerwień odpowiednich par linii analitycznych.
4. Wyznaczyć różnice zaczerwień ΔS dla wszystkich par we wszystkich zdjęciach.
5. Nanieść na osie współrzędnych wartości $\lg c$ wzorców i odpowiadające im wartości ΔS . Wyznaczyć następnie odpowiednie punkty i przeprowadzić przez nie prostą, która stanowi właśnie „krzywą” analityczną danej kliszy.
6. Dla otrzymania zawartości oznaczonego pierwiastka w próbce wyznaczyć ΔS dla odpowiedniej pary analitycznej w zdjęciu tej próbki. Wartość tę znajduje się na osi rzędnych i z tego punktu prowadzi się równoległą do osi odciętych. Punkt przecięcia tej równoległej z krzywą analityczną daje poszukiwaną wartość stężenia.

Dla otrzymania należytych wyników przy stosowaniu tej metody trzeba spełnić następujące warunki:

1. Widmo każdego wzorca należy sfotografować co najmniej trzy razy i wyznaczyć dla każdej trójki ΔS_{sr} .
2. Zaczerwienia linii analitycznych powinny leżeć w obszarze normalnych zaczerwień — bowiem tylko wówczas można zachować prostoliniowy przebieg wykresu.

Jak widać z powyższego, metoda ta jest stosunkowo prosta, a dzięki temu, że wszystkie wzorce i próbki fotografuje się na jednej kliszy unika się całego szeregu błędów związanych z obróbką kliszy. Należy jednak stwierdzić, że nie należy ona do metod szybkich. Czas trwania pełnej analizy dla sześciu próbek wynosi około 4 godzin.

Tablica III
Wyniki analizy dokładności oznaczeń

Nr ko- lejny	Nr kliszy	Wartości stężeń %				
		Ag	Bi	Cu	Tl	Cd
1	132	0,0017	0,0085	0,0089	0,016	0,0078
2	136	16	85	89	16	81
3	141	17	85	83	16	80
4	147	17	83	95	16	77
5	148	15	79	89	16	78
6	152	17	80	91	16	78
7	154	17	85	94	16	75
8	157	18	90	100	14	77
9	158	16	79	81	15	74
10	172	15	83	81	15	78
11	180	17	85	91	16	78
12	185	16	85	85	16	82
13	209	17	87	100	19	80
14	215	17	79	85	18	80
15	218	17	79	96	18	79
16	221	17	80	89	18	78
17	226	22	72	81	16	78
18	230	20	74	96	16	78
19	237	19	71	94	16	80
20	247	14	79	95	16	75
21	248	17	79	98	16	79
22	253	18	87	82	17	78
23	255	16	80	93	17	78
24	257	15	80	78	16	78
25	260	15	79	85	16	81
26	267	15	78	89	16	78
27	269	15	79	85	16	74
28	273	13	79	76	18	76
29	276	15	80	78	16	78
30	278	16	83	89	18	79

$\Sigma c =$	0,0496	0,2429	0,2657	0,491	0,2343
$M =$	0,00165	0,0081	0,0088	0,016	0,0078
$\Sigma e^2 =$	$915 \cdot 10^{-9}$	$541 \cdot 10^{-8}$	$1323 \cdot 10^{-8}$	$37 \cdot 10^{-8}$	$109 \cdot 10^{-8}$
$\sigma =$	$\pm 17,7 \cdot 10^{-5}$	$\pm 4,3 \cdot 10^{-4}$	$\pm 6,75 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,13 \cdot 10^{-3}$	$\pm 3,76 \cdot 10^{-4}$
$S =$	$\pm 3,24 \cdot 10^{-3}$	$\pm 7,9 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,6 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,20 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,68 \cdot 10^{-4}$

3.9. Dokładność oznaczeń

Proces ilościowego oznaczania stężeń za pomocą analizy spektralnej dzieli się na kilka etapów, z których każdy jest związany z wykonaniem jakiegoś pomiaru, obciążonego oczywiście pewnym błędem.

Występowanie błędów związane jest przede wszystkim z niestabilnością wzbudzenia, niejednorodnością wzorców i próbek badanych, niejednorodnością emulsji fotograficznej, niedokładnym fotometrowaniem oraz pewną dowolnością w ostatecznym wykreślaniu krzywej analitycznej. W tym ostatnim wypadku popełniany błąd może mieć charakter błędu systematycznego spowodowanego niewłaściwym oznaczeniem składu wzorców.

Każdy etap wykonanej pracy został poddany krytycznej ocenie z punktu widzenia jego dokładności. Suma tych etapów składa się na tzw. dokładność analizy.

Termin ten wymaga pewnego sprecyzowania — składają się na niego mianowicie dwa pojęcia:

1. prawidłowość metody analitycznej, tj. zgodność wyniku z wartością rzeczywistą;
2. powtarzalność wyników analizy.

Prawidłowość analizy jest uzależniona od występowania błędów systematycznych, źródłem których jest przede wszystkim, jak to już było podkreślone, niewłaściwe wycechowanie próbek wzorcowych.

Powtarzalność natomiast zależy od wzajemnej zgodności wyników poszczególnych analiz przeprowadzonych w iden-

tycznych warunkach na jednej i tej samej próbce. W tym wypadku wielkość odchylenia od pewnej wartości średniej będzie zależna od błędów przypadkowych, występujących w trakcie analizy.

Ostateczną oceną powtarzalności oznaczeń wykonywanych opisaną uprzednio metodą przeprowadzono na trzydziestu kliszach wybranych przypadkowo spośród kilkuset normalnych klisz roboczych. Każda z tych klisz zawierała zdjęcia widm kilku wzorców i analizowanych próbek. Widma wzorców i próbek były każdorazowo fotografowane po trzy razy. Sfotografowany na wszystkich tych kliszach wzorec Nr 14 potraktowano jako próbkę nieznana tzn. skład jego ustalono na podstawie wykresu analitycznego.

W tablicy III podano uzyskane wyniki (ostatnie cyfry znaczące mają wartości zaokrąglone).

W przytoczonej tablicy c — oznacza znalezioną wartość stężenia, $M = \frac{\sum c}{n}$ — średnią arytmetyczną uzyskanych wartości stężeń, n — liczbę pomiarów, $\varepsilon = c - M$ — błąd bezwzględny poszczególnego pomiaru, $\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum \varepsilon^2}{n-1}}$ — średni błąd kwadratowy poszczególnego pomiaru, wreszcie
 $s = \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ — średni błąd wyniku.

Powyższe wyniki nie uwzględniają poprawki zależnej od liczby pomiarów i przyjętego zakresu zaufania. Po wprowadzeniu tych poprawek otrzymuje się wyniki w następującej postaci:

$$C_x = M \pm t_\alpha S \quad \text{lub} \quad C_x = M \pm t_\alpha \frac{S}{M} \cdot 100\%.$$

Przyjmując poziom zaufania $\alpha = 0,99$, oraz mając $k = n-1 = 29$ znajduje się z tablic Studenta — Fischera wartość $t_\alpha = 2,750$.

Ostatecznie otrzymuje się:

dla Ag	$C_x = 0,00165 \pm 0,000089$	5,4%
dla Bi	$C_x = 0,0080 \pm 0,00021$	2,7%
dla Cu	$C_x = 0,0089 \pm 0,00044$	5,0%
dla Tl	$C_x = 0,0160 \pm 0,00075$	3,5%
dla Cd	$C_x = 0,0078 \pm 0,0018$	3,1%

Otrzymano 22.VI.55

Краткое изложение

Разработан метод спектрографического определения 5 примесей в чистом свинце (серебро, медь, висмут, кадмий и таллий). Разработан также довольно несложный метод приготовления спектральных эталонов свинца. Этот метод разработан для нужд аккумуляторной промышленности, причем, применялся кварцевый спектрограф средней дисперсии. Эталон возбуждался в дуге переменного тока

с прерывателем. В качестве противоиэлектрода употреблялся прутик из спектрально чистого угля. Употреблялся трехступенчатый ослабительный фильтр. Фотометрические измерения проводились на микрофотометре Цейсса. Метод разработан для следующего предела концентраций примесей: серебро — от 0,00018 до 0,0098%, медь — от 0,0015 до 0,051%, висмут — от 0,0011 до 0,049%, кадмий — от 0,0009 до 0,050%, таллий — от 0,0070 до 0,056%. Точность определений соответственно следующая: серебро — 5,4%, медь — 2,7%, висмут — 5,0%, кадмий — 3,1%, таллий — 3,5%.

Summary

A method of spectrographic determination of five admixtures (silver, copper, bismuth, cadmium and thallium) in metallic lead of highest purity has been described. A relatively simple method of preparing spectrographic lead standards has been worked out. In the method, which has been worked out for accumulator industry, a quartz prism spectrograph of medium dispersion has been used. Samples have been excited in alternating current arc with break device. As counter-electrode a rod from spectral pure carbon has been used. A three-stage filter has been also applied. For photometric measurement the Zeiss microphotometer has been used. The method has been worked out for the following concentrations of elements: silver 0,0018 — 0,0098%, copper 0,0015 — 0,051%, bismuth 0,0011 — 0,049%, cadmium 0,0009 — 0,050%, thallium 0,0070 — 0,056%. Accuracy of determination for these five elements has been respectively: 5,4%; 2,7%; 5,0%; 3,1%; and 3,5%.

Literatura

1. Mrgudich J. N., *Iron Age*, (1940), 21, 40
2. Gerlach W., Schweitzer F., *Die chemische Emissionsspektalanalyse*, Leipzig 1930.
3. Guenther A., *Z. anorg. allg. Chem.*, **200**, 409 (1930)
4. Scith W., Hofer E., *Z. Elektrochemie*, **40**, 313 (1934)
5. Breckpot M. R., *Ann. Soc. roy. Sci. med. et natur Brux.*, **57**, 129 (1937)
6. Balz G., *Angew. Chem.*, **51**, 265 (1938)
7. Zak C. C., *Izw. Akad. Nauk SSSR, Ser. fiz.*, **11**, 299 (1947)
8. Zak. C. C., Ruwinskaja R. W., *Izw. Akad. Nauk SSSR, Ser. fiz.*, **14**, 655 (1950)
9. Aleksiejewa A. J., *Zawod. Łab.*, **15**, 700 (1949)
10. Zak. A. E., *Izw. Akad. Nauk SSSR, Ser. fiz.*, **12**, 463 (1948)
11. Taganow K. J., *Zawod. Łab.*, **12**, 449 (1946)
12. Bricke M. E., Gerken E. B., Zdanowicz J. W., Iwanow L. M., Kafanowa T. A., Malinina W. J., Mironowa E. A., Poliakowa W. W., *Izw. Akad. Nauk SSSR, Ser. fiz.*, **18**, 283 (1954)
13. Hughes R. C., *Spektrochim. Acta*, **5**, 210 (1952)
14. Arrghini E., Songa T., *Spektrochim. Acta*, **5**, 114 (1952)
15. Scalise M., *Metallurg ital.*, **44**, 568 (1952)
16. *Pat. PRL 37550* (1953)

Spektrograficzne oznaczanie fluoru w karbidzie*)

J. Czakow i T. Pukas

Katedra Chemii Nieorganicznej Pol. Śląskiej
Laboratorium Spektrograficzne FOCh, Gliwice

546.16.04:661.842.621:545.82

Przeprowadzono próby spektrograficznego oznaczania fluoru w karbidzie uproszczoną metodą wewnętrznego standardu w wymaganym zakresie od 1% do 4% CaF_2 . Wzorce i próbki prądu zmiennego zmodyfikowanego generatora Swientickiego. Uzyskano mikrofotogramy stosując sprzężenie mikrofotometru z polarografem.

Proces technologiczny otrzymywania karbidu i azotniaku wymaga szybkiej metody oznaczania fluoru. Klasyczne metody oznaczania fluoru są bardzo czasochłonne. Szybsze jest kolorymetryczne oznaczanie fluoru¹⁾, który powinien występować w postaci jonów fluorkowych lub fluorowodoru. Z tego względu należy próbkę stopić lub oddestylowywać H_2F_2 .

Metoda spektrofotometryczna opisana przez J. M. Ickena²⁾ oparta jest na rozkładzie kompleksu alizaryno — torowego, wymaga ona też próbki stopić lub oddestylowywać go z jonami toru.

A. S. Emielianow³⁾ oznaczał fluorek wapniowy w kriolicie (zakres zawartości 2 — 8%) metodą spektrograficzną pośred-

nią przez oznaczanie zawartości procentowej Ca przy użyciu linii sodu jako standardu wewnętrznego. Oznaczany wapń przeleżał na fluorek wapniowy.

J. Papish⁴⁾ w swojej pracy nad spektroskopowym sposobem wykrywania fluoru wykorzystał charakterystyczne pasmo CaF pojawiające się w widmie nawet przy bardzo małych ilościach fluoru i w obecności wapnia w próbce. Jeśli próbka nie zawierała wapnia, mieszał ją z węglanem wapniowym wolnym od fluoru.

W naszej metodzie wykorzystano zależność zmiany natężenia czoła pasma $\text{CaF } \lambda = 5291 \text{ Å}$ od stężenia fluoru w próbce. Jako standard wewnętrzny zastosowano wapń.

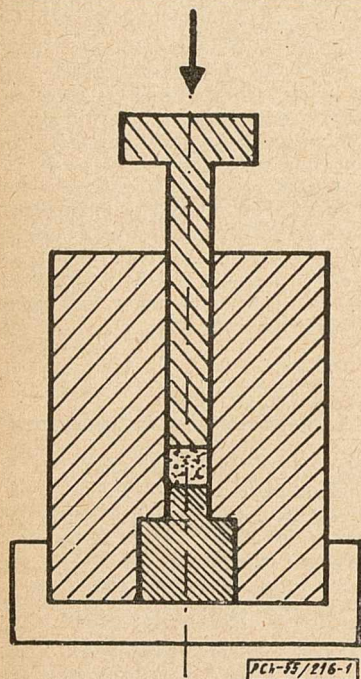
*) Temat pracy podał prof. dr E. Błasiak

Próbki wzorcowe sporządzano z karbidu nie zawierającego spektralnie wykrywalnego fluoru o przybliżonym średnim składzie:

CaC ₂ — 74,13%	SiO ₂ — 2,63%	CaS — 0,9%
CaCN ₂ — 1%	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ — 2,84%	CaSO ₄ — ślady
C — 1,61%	MgO — 0,03%	P ₂ O ₅ — ślady
CaO — 15,17%	CaCO ₃ — 1,9%	

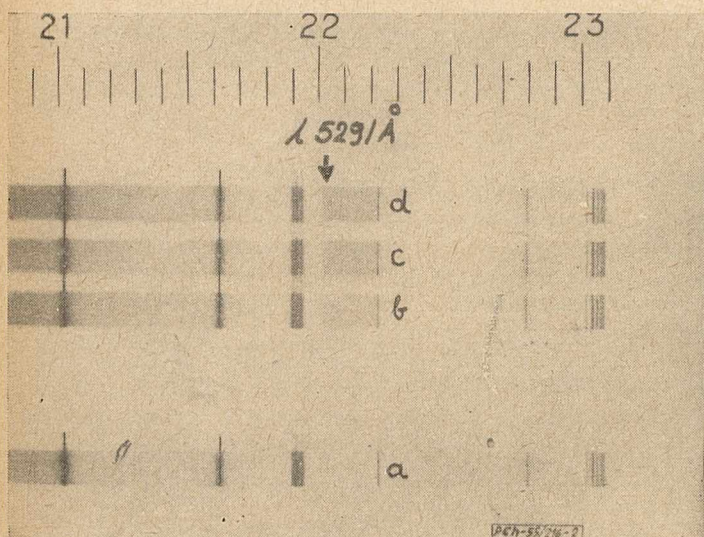
Trudności przeprowadzenia karbidu i fluorku wapniowego do roztworu zdecydowały o wyborze metody sporządzania wzorców i próbek analizowanych w stanie stałym w formie pastylek.

Po wykonaniu szeregu prób przyjęto opisany poniżej sposób sporządzania wzorców. Karbid wolny od fluoru mieszano



Rys. 1

z odważoną odpowiednią ilością czystego CaF₂. Mieszaniny zawierające 1, 2, 3, 4 i 5% CaF₂ ostrożnie gaszono wodą destylowaną, odparowywano i suszono w temperaturze 110°C. Wysuszoną mieszaninę rozcierano w zmechanizowanym kulowym młynku agatowym a następnie mieszano (w stosunku 1 : 1) ze sproszkowanym grafitem, uzyskanym z krajowych



Rys. 2

elektrod spektralnie czystych. Z mieszaniny tej sporządzono za pomocą specjalnie skonstruowanej prasy pastylki o średnicy 6 mm i wysokości 3 mm, o masie 150 mg. (rys. 1).

Normalna pastylkarka stosowana do bomby kalorymetrycznej psuła się po wykonaniu kilku pastylek. Zaznaczyć należy, że próby bezpośredniego pastylkowania karbidu nie dały rezultatu.

Na drodze doświadczalnej ustalono następujące warunki analizy:

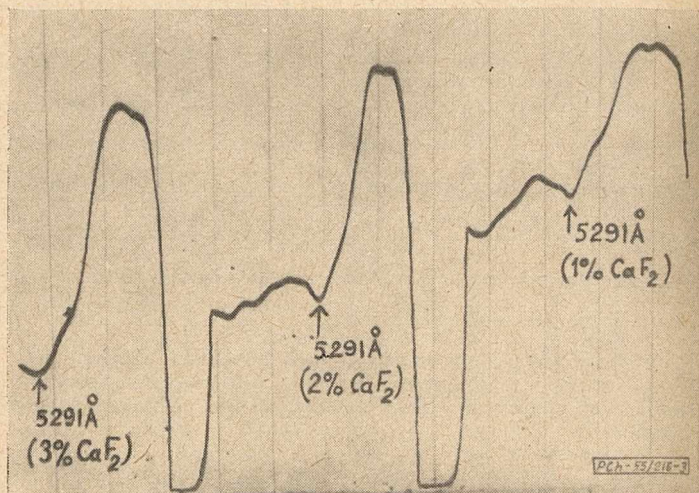
Spektrograf: duży Hilgera E 492 (może być także średniej dyspersji)

Szerokość szczeliny: 0,025 mm

Zakres widma: 3000 — 6000 Å

Oświetlenie szczeliny: normalne (soczewka F 1025 o f = 300 mm) z filtrem dwustopniowym 20%.

Elektrody pomocnicze: elektrody grafitowe spektralnie czyste produkcji FOCh, płasko ścięte. Analizowaną pastylkę kładzie się na dolną elektrodę



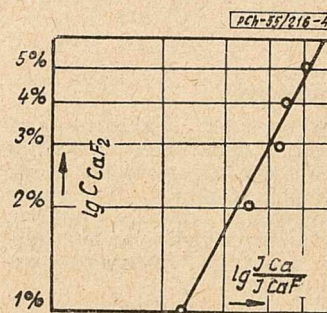
Rys. 3

Źródło wzbudzenia: łuk elektryczny prądu zmiennego 220 V, 15 A generatora Swientickiego z transformatorem 420 W wzgl. tzw. „gorąca iskra” wg schematu Swientickiego⁵⁾.

Przygotowanie próbek: podobnie jak wzorców (patrz wyżej), lecz bez dodatku CaF₂

Czas naświetlenia: 1 min, bez przedpalenia.

Przed naświetleniem styka się obydwie elektrody z pastylką i przepuszcza prąd elektryczny 220 V, 15 A w ciągu 5 sek.



Rys. 4

wskutek czego pastylka rozżarza się i staje bardziej mechanicznie wytrzymała.

Materiał fotograficzny: klisze krajowe graficzne FP GO 2,2

Odległość między elektrodami: grubość pastylki + 1 mm

Obróbka kliszy: pospieszna, stosowana w laboratoriach ruchowych (wywoływacz szybki, kontrastowy, kąpiel 1 hartująca w alunie chromowopotasowym, utrwalacz kwaśny, suszenie gorącym strumieniem powietrza).

Czas trwania analizy: około 30 minut od chwili otrzymania próbki.

Para analityczna: CaF λ = 5291 Å

Ca λ = 5188,85 Å

Wypróbowany zakres stężenia: 1 — 4% CaF₂

Błąd pomiarowy: średni błąd pomiarowy wynosi ok. ±5% Uzyskane wyniki pozwalają sądzić, że obrano właściwą drogę oznaczania fluoru w karbidzie.

Na zdjęciu (rys. 2) widać wyraźną gradację natężenia pasma CaF ze wzrostem zawartości fluorku wapnia w próbkach wzorcowych.

Potwierdziły to uzyskane mikrofotogramy oraz pomiary fotometryczne.

Zdjęcie na rys. 3 przedstawia taki mikrofotogram.

Ponieważ nie rozporządzano mikrofotometrem rejestrującym, mikrofotogramy otrzymano drogą sprzężenia fotoogniwa mikrofotometru z galwanometrem polarografu Heyrowskiego (typ.

v30, mod. 1949) wykorzystując jednocześnie jego urządzenie rejestrujące wychylenia galwanometru.

Przy analizach ilościowych, np. w metodzie mikrofotometrycznej szerokości linii spektralnych, konieczny jest napęd wózka fotometru z kłiszą silnikiem synchronicznym.

Wykres (rys. 4) przedstawia przebieg krzywej wzorcowej w zakresie stężenia 1 — 5% CaF_2 .

W dalszej pracy przewiduje się wykonanie prób idących w kierunku uproszczenia opisanej metody i zmniejszenia procentu błędów ze zwiększeniem zakresu stężenia CaF_2 .

Otrzymano 13.V.55

Краткое изложение

Проведены пробы спектрографического определения фтора в карбиде по упрощенному методу внутреннего стандарта в требуемых пределах от 1 — 4% CaF_2 . Этапы и аналитические образцы составлялись в виде таблечек. Применялась дуга переменного тока модифицированного генератора Свентикского. Получены микрофотограммы применяя микрофотометр с полярографом.

Summary

Experiments on spectrographic determination of fluorine in carbide by simplified method of internal standard in the range of concentrations from 1 to 4% of CaF_2 have been carried out. Standards and analytical samples have been prepared in the form of tables. The alternating current arc from modified Swienticki's generator has been used. Microphotograms have been obtained by using microphotometer coupled with polarograph.

Literatura

1. M. L. Nickols, A. C. Condo, *Anal. Chem.*, **26**, 703 (1954)
2. J. M. Icken, B. M. Blank, *Anal. Chem.*, **25**, 1741 (1953)
3. A. S. Emielianow, *Izv. AN SSSR, Ser. fiz.*, **24**, 598 (1950)
4. J. Papish, L. E. Hoag, W. E. Snec, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **2**, 263 (1930)
5. N. C. Swientickij, *DAN SSSR*, **50**, 189 (1945)
6. G. Harrison, *Wavelength Tables of 100 000 Spectrum Lines*, New York 1939

Zastosowania analityczne elektronowego aparatu do regulowania czasu trwania kropli elektrody rtęciowej

Z. Zagórski i S. Olszański

545.37

Opisano nowy sposób sztucznej regulacji czasu trwania kropli polarograficznej elektrody kropłowej wraz z oryginalnym generatorem elektronowym impulsów. W zestawieniu z opisnymi w literaturze zagranicznej metodami regulacji czasu trwania kropli, opisany przyrząd odznacza się łatwością obsługi. Na podstawie przykładów ilustrowanych polarogramami wykazano, że powyższy aparat umożliwia szybsze zdejmowanie polarogramów (na przykładzie Cu , Cd i Zn), zwiększenie dokładności analizy polarograficznej (na przykładzie kobaltu), zwiększenie dokładności miareczkowania polarometrycznego. Można również oznaczać małe ilości substancji, które ulegają redukcji przy potencjałach bardziej ujemnych niż składnik główny, z ominięciem rozdzielań wstępnych (na przykładzie nitrozwiązków) — oraz stosować krzywe pochodne (na przykładzie oznaczania glinu), a wreszcie — skokową mikroelektrodę platynową (na przykładzie oznaczania hydrochinonu).

Kropłowa elektroda rtęciowa, stanowiąca najbardziej istotny element urządzenia polarograficznego, posiada pewne wady. Nie wnikając w teorię elektrody kropłowej i jej własności, opisane szeroko w monografiach, zwrócić należy tu uwagę na:

a. Zmianę naturalnego czasu trwania kropli występującą przy zmianach potencjału elektrody kropłowej, co powoduje zmiany natężenia prądu dyfuzyjnego i w konsekwencji zmniejszenie dokładności pomiaru.

b. Znaczne oscylacje płamki galwanometru, które powodują zacieranie się niezbyt odległych od siebie fal oraz utrudniają wyznaczanie fal. Niekiedy można wadę tę zmniejszyć częściowo przez umieszczenie zbiorniczka z rtęcią wyżej i skrócenie w ten sposób czasu trwania kropli. Grozi tu jednak niebezpieczeństwo wystąpienia nowych szkodliwych efektów związanych ze zbyt szybkim napływem rtęci do kropli oraz istnieje obawa strumieniowego wpływu rtęci przy wyższych ujemnych potencjałach elektrody. Dodać należy, że zwiększenie wydajności kapilary nie likwiduje wady wymienionej w punkcie a, podobnie jak tłumienie elektryczne oscylacji (przez równoległe włączenie kondensatora), które dodatkowo powoduje zniekształcenie fal przy większych pojemnościach.

c. Z wadami tymi związane są poza tym nie dające się oparować przy użyciu zwykłej elektrody kropłowej trudności przy poszerzaniu zakresu zastosowań elektrody kropłowej przez stosowanie przyspieszonego zdejmowania krzywych polarograficznych, kompensacji prądu dyfuzyjnego, elektrod wielokrotnych oraz zdejmowania krzywych pochodnych.

Potrzeba usunięcia tych wad pobudzała wielu autorów do rozwiązania problemu przez narzucenie określonego, stałego przy każdym potencjale elektrody, a przy tym krótkiego i dowolnie zmienianego czasu trwania kropli.

Dla pełnego naświetlenia zagadnienia trzeba tu wspomnieć o próbach pokonywania wad wymienionych w punkcie b, polegających na zmniejszaniu oscylacji, przez skrócenie czasu trwania kropli. Smolej¹⁾ wprowadził i zbadał kapilarę o wylocie zagiętym pod kątem prostym. Końcowa część kapilary posiada wówczas położenie poziome, wskutek czego, przy niezmienionej szybkości wypływu, rtęć odrywa się w mniejszych kropelkach, ale oczywiście znacznie częściej. Jakkolwiek w literaturze pojawiają się pozytywne komunikaty o zastosowaniu poziomej kapilary w laboratorium analitycznym (Jentzsch²⁾, to jednak sposób ten nie usuwa wad wymienionych w punkcie a i c, jest więc tylko półśrodkiem.

Znacznie więcej prac pojawiło się na temat skrócenia czasu trwania kropli przy jednoczesnym ustaleniu go na stałym, dowolnie wybranym poziomie. Z najprostszych wymienić tu trzeba sposób Skobieca i Kaweckiego³⁾ polegający na umieszczeniu pod wylotem kapilary przecika. Gdy kropla osiągnie wielkość, ograniczoną położeniem przecika, następuje oderwanie kropli. Znacznie bardziej skomplikowane jest urządzenie Nesvadby⁴⁾ polegające na wywieraniu impulsów ciśnienia na rtęć znajdującą się w kapilarze. Dalej znajdujemy w literaturze szereg urządzeń mechaniczno-elektrycznych: konstrukcję Tereszczewki⁵⁾ polegającą na regularnym uderzaniu młoteczka w kapilarę oraz urządzenie Aireya i Smalea⁶⁾, którego zasadą jest elektromagnetyczne wstrząsanie uchwytem, w którym umocowana jest kapilara. Stankoviansky⁷⁾ wprowadził przecik umieszczony na osi równoległej do osi kapilary i poruszający się w płaszczyźnie poziomej na wysokości kropli rtęci. Mijając kapilarę przecik strąca przy każdym obrocie kroplę rtęci. Kemula i Siekierski⁸⁾ opracowali metodę, która powoduje minimalne tylko mieszanie roztworu dzięki temu, że przecik strącający krople wykonuje minimum ruchów. Trifonow⁹⁾ w celu sztucznego odrywania kropel puszczał w kierunku wylotu kapilary pęcherzyki gazu obojętnego.

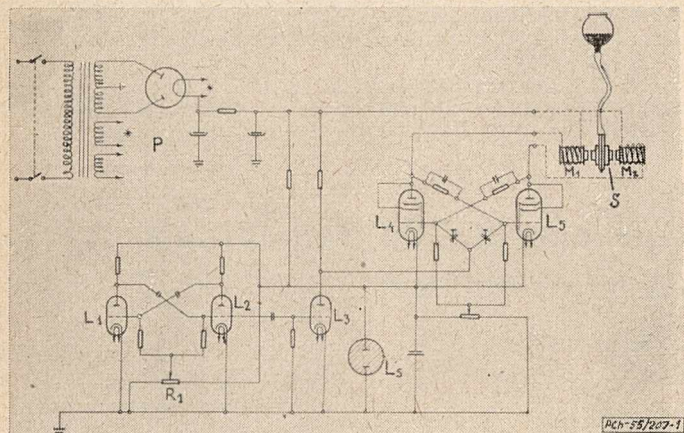
Poza metodą Skobieca i Kaweckiego³⁾, która nie wymaga generatora impulsów, oraz pierwszymi konstrukcjami Tereszczewki⁵⁾, który posługiwał się metronomem i generatorami impulsów w cytowanych wyżej metodach stosowane są motorki elektryczne napędzające poprzez odpowiednią przekładnię bądź bezpośrednie urządzenie strącające^{5,7,8)} bądź zasilające elektromagnes, które znów uruchamiają uchwyt kapilary, młotek, itp.^{4,6)}.

Urządzenia wymienione posiadają niestety ograniczoną przydatność w laboratorium analitycznym ze względu na skomplikowane operowanie urządzeniem czy generatorem. Urządzenia polegające na uderzaniu kapilary lub na jednostronnym szarpaniu powodują zbyt znaczne mieszanie roztworu, wprowadzają nieregularność oraz ograniczają zastosowanie.

Część doświadczalna

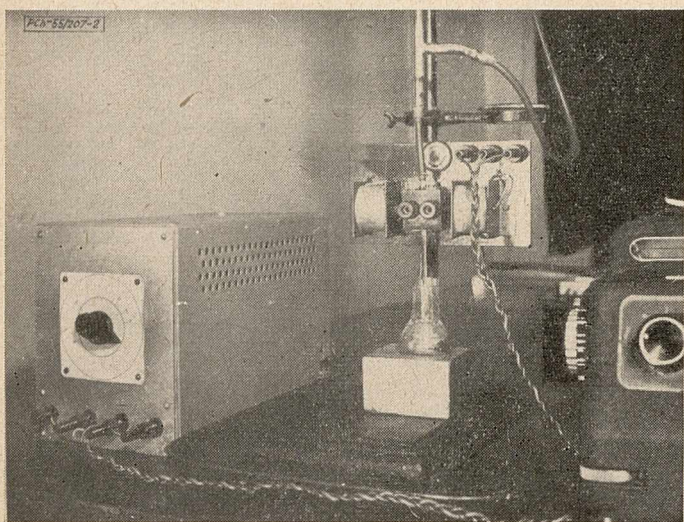
Ustalając założenia dla konstrukcji przyrządu o uniwersalnym zastosowaniu, łatwego do instalacji i obsługi, zdecydowaliśmy, że generator impulsów nie powinien mieć części mechanicznych, w więc winien być przyrządem elektronowym

z możliwością nastawienia różnego czasu trwania kropli w szerokim zakresie i poruszania kilku kapilar. W toku realizacji tych założeń ustalono, że zasadą odrywania kropli winno być szybkie przesunięcie całej kapilary. W pierwszym etapie zrealizowano urządzenie, którego zasadą było szybkie szarpnięcie uchwytu kapilary, a następnie powolny powrót do położenia wyjściowego, ponowne szarpnięcie zrywające kroplę rtęci itd. Elektromagnes zrywający zasilany był przez generator elektronowy pracujący na zasadzie relaksacyjnej. Urządzenie to nie zadowoliło nas, chociaż dawało wyniki lepsze od urządzenia Aireya i Smalea⁶⁾. Mimo krótkiego odcinka szarpnięcia (0,3 do 0,5 mm) powrót kapilary był ruchem najzupełniej zbędnym, a co gorsze powodował niekiedy dodatkowe zerwanie



Rys. 1. Schemat aparatu

kropli, zwłaszcza przy bardziej ujemnych jej potencjałach. Wobec tego opracowaliśmy nową wersję aparatu polegającą na dwustronnym zrywaniu kropli. Kapilara znajduje się w uchwycie, który skokowo przesuwamy tam i z powrotem w regulowanym odstępnie 0,05—2 mm. Przy każdym ruchu następuje urwanie kropli, tak że nie ma żadnych ruchów niepotrzebnych, powodujących mieszanie, wstrząsy lub nieprzewidziane zrywanie kropli. Generatorem impulsów jest przyrząd elektronowy, pracujący na zasadzie multiwibratora. Działanie aparatu wynika z podanego schematu (rys. 1). Urządzenie składa się z sań S ujmujących kapilarę elektrody kroplowej,



Rys. 2. Fotografia urządzenia zainstalowanego ze zwykłą elektrodą kroplową i polarografem Heyrovskiego M102

osadzonych między dwoma elektromagnesami M_1 i M_2 działającymi naprzemian. Generator impulsów jest zasilany z sieci poprzez układ prostowniczy P. Istotną częścią jest układ multiwibratorowy L_1 i L_2 o regulowanym za pomocą potencjometru zmiennego R_1 dodatnim napięciu siatek multiwibratora (regulacja czasu). Impulsy z siatki jednej z lamp multiwibratora po wzmocnieniu w lampie L_3 są przekazywane na układ przeskokowy L_4 i L_5 . Stabilizator L_5 ma za zadanie ustabilizowanie napięcia anodowego multiwibratora oraz koniecznego dla trig-

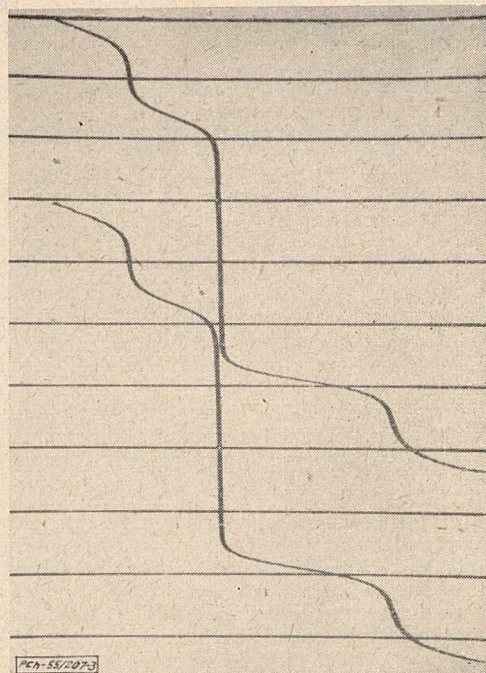
gera ujemnego napięcia siatkowego, co uniezależnia całe urządzenie od wahań napięcia w sieci.*)

Sposób ten i urządzenie stały się przedmiotem zastrzeżenia patentowego¹⁰⁾.

Ponieważ opisany przyrząd pracuje bez żadnych napraw w naszej pracowni polarograficznej od dwóch lat, a inne laboratoria są już też zaopatrzone w takie aparaty, zestawimy osiągnięcia analityczne i korzyści płynące z jego stosowania, oparte o doświadczenie zdobyte w związku z wykonaniem około 3000 polarogramów.

Wszystkie pomiary ilustrowane polarogramami wykonane były na typowych polarografach Heyrovskiego V 301 i M 102.

Zalety naszego urządzenia w stosunku do innych aparatów są następujące: 1. Łatwość instalowania; uruchomienie polega na uchwyceniu kapilary dowolnej elektrody kroplowej w uchwycie saneczek zamiast w statywie. Kapilara pozostaje na stałe w tym uchwycie, ponieważ można wykonywać nor-



Rys. 3. Polarogramy roztworu zawierającego miedź i cynk zdjęte przy różnych skokach — 0,1 mm i 1,0 mm

malne polarogramy nie włączając generatora (rys. 2) 2. Łatwość obsługi; obsługa elektrody jest identyczna z obsługą elektrody zwykłej, dzięki dużej tolerancji urządzenia na wahania napięcia prądu w sieci, na długość skoku saneczek uchwytu, na różnice oporów stawianych kapilarze skutkiem zmiennej głębokości zanurzenia lub lepkości roztworu.

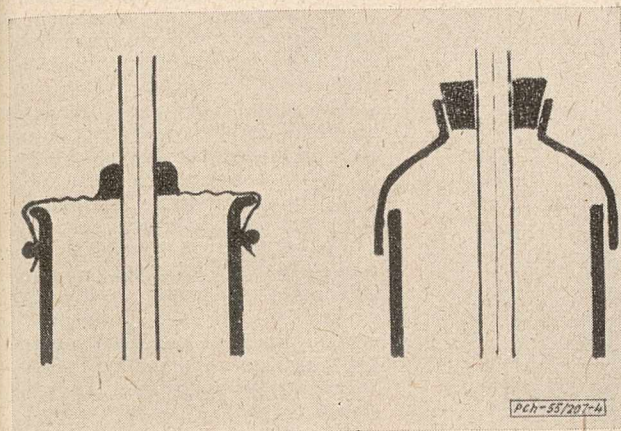
W porównaniu z tak kłopotliwymi urządzeniami, jak np. Tereszczki (kłopotliwe nastawienie optymalnej siły uderzenia młoteczka), urządzenie opisywane nie sprawia żadnego kłopotu.

W celu stwierdzenia wpływu długości skoku kapilary na wielkość prądu dyfuzyjnego wykonano 7 kolejnych polarogramów roztworu zawierającego jony miedzi, kadmu i cynku przy skokach 0,05 mm, 0,15, 0,25, 0,35, 0,45, 0,55, i 0,65 mm. Stwierdzone różnice wysokości fal wynosiły nie więcej niż $\pm 0,20\%$ i nie wykazywały kierunkowości zależnej od wielkości skoku. Dlatego różnice te należy zaliczyć do normalnego rozrzutu spowodowanego przez działanie wielu czynników przypadkowych. Jak widać długość skoku nie wpływa na odzwierciedlanie pomiarów natężenia prądów dyfuzyjnych. Tym niemniej nastawia się jednak możliwe najmniejsze odległości, przy których strącanie kropli jest jeszcze zupełnie pewne (rys. 3).

Stosowanie opisywanego urządzenia nie pociąga za sobą istotnych modyfikacji urządzeń dodatkowych. Jedynie przy usuwaniu tlenu wodorem i azotem stosowaliśmy zamknięcie naczynka cienkim płatkami gumy albo też zamykaliśmy je lekkim szklanym dzwonem poruszającym się wraz z kapilarą (rys. 4a i 4b).

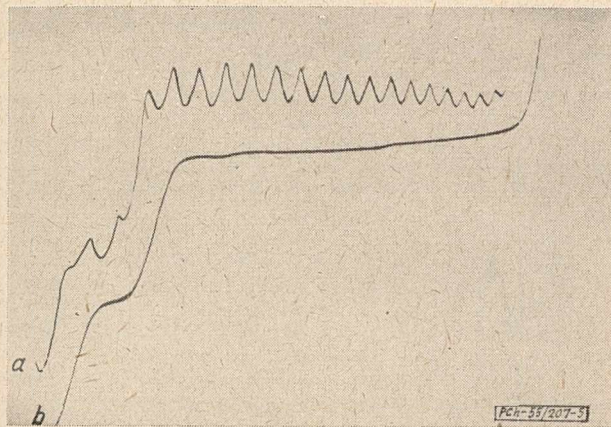
*) Szczegóły konstrukcji tego, jak i innych skonstruowanych przez nas urządzeń elektronowych, opublikowane będą oddzielnie.

Najbardziej istotnym dla analityka stosującego omawiany aparat jest fakt zachowania liniowej proporcjonalności natężenia prądu do stężenia, podobnie jak w przypadku klasycznej elektrody kroplowej. Dzięki temu można stosować wszelkie sposoby interpretacji ilościowej polarogramu, opierające się na prostej proporcjonalności wysokości fali do stężenia.



Rys. 4. Szczegóły górnych części naczynek przy usuwaniu tlenu wodorem lub azotem

Różnica poziomów rtęci pomiędzy wylotem kapilary a zbiornikiem winna być stała, jak zwykle w elektrodzie kroplowej przy stosowaniu metod porównawczych analizy. Regulacja czasu trwania kropli ma wpływ tylko na „dzielenie” wypływającej z kapilary rtęci na zawsze równe krople, a nie ma (praktycznie) wpływu na wydajność kapilary. Dlatego zaleca się stosować połączenie kapilary z rurką pionową zaopatrzoną w podziatkę (jak na rys. 2 — widoczna dolna część rurki).



Rys. 5. Polarogram roztworu jonów miedzi z niewielkimi ilościami jonów kadmu i cynku zdjęty w czasie ok. 2,5 minuty, a) z elektrodą o naturalnym czasie trwania kropli, b) z narzuconym czasem 0,4 sek. Wobec stosunkowo dużej szybkości krzywe wypadły błado i w celu reprodukcji zostały wyciągnięte tuszem, co tłumaczy nieregularną grubość krzywych.

Poprawność konstrukcji i prawidłowość pracy urządzenia stwierdzono w następujących zastosowaniach istotnych dla rozszerzenia zakresu stosowania przemysłowej analizy polarograficznej.

1. Umożliwienie szybkich przebiegów. Już przy czasie trwania kropli wynoszących 1 sek, a tym bardziej przy czasach krótszych, krzywe nie wykazują dostrzegalnych oscylacji. Umożliwia to szybsze zdejmowanie polarogramu (szybszy bieg potencjometru). Przy szybkim biegu bębna i naturalnej elektrodzie krzywe są nieczytelne, ponieważ fala (stopień) ograniczona jest zaledwie kilkoma oscylacjami, które uniemożliwiają wymierzenie oraz spostrzeżenie niewielkich fal (np. Cd^{++} i Zn^{++} za dużą falą Cu^{++}). Po narzuceniu czasu trwania 0,4 sek otrzymano dające się dobrze mierzyć fale miedzi oraz zauważono małe fale Cd^{++} i Zn^{++} . Oba polarogramy (rys. 5) zdjęto przy maksymalnej szybkości biegu bębna mikropolarografu M 102 (10,5 sek na 200 mV).

Pozwala to na szybsze otrzymywanie polarogramów wielu substancji, skraca czas wykonania analiz i opracowywania metod. Posługując się dwiema lub większą ilością kaset, które

na zmianę posyła się do ciemni, można w krótkim czasie zbadać wpływ szeregu parametrów lub wykonać znacznie więcej analiz niż to ma miejsce dotychczas. Dalszemu zwiększeniu szybkości stoi na przeszkodzie bezwładność galwanometru, która powoduje rozciągnięcie górnej części fali polarograficznej.

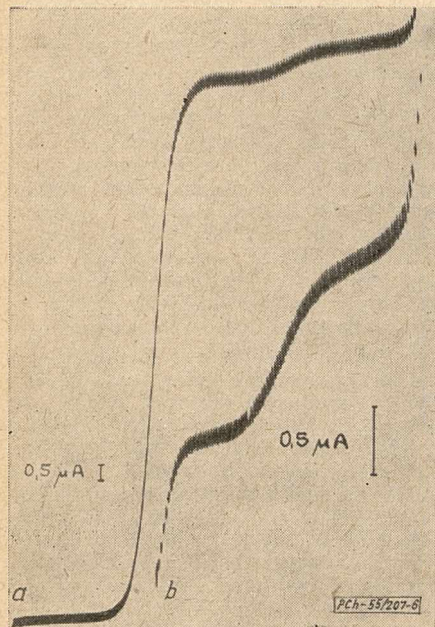
2. Dokładniejsze pomiary polarometryczne i miareczkowanie. Przy pomiarze natężenia prądu przy potencjałach leżących przed i po fali dokładność ograniczają oscylacje. Dostrzeżenie na skali minimum i maksimum zmieniającego się szybko położenia plamki jest trudne, a po kilku takich pomiarach (np. przy miareczkowaniu polarometrycznym) oko męczy się szybko. Przy zastosowaniu regulacji czasu trwania kropli oscylacje znikają, a dzięki zachowaniu prawa prostej proporcjonalności natężenia prądu do stężenia, precyzja oznaczania punktów miareczkowania jest prawie trzykrotnie wyższa. Dodatkową korzyścią przy miareczkowaniach strąceniowych jest pewniejsza praca elektrody kroplowej. Mimo występowania osadu strącanie kropli jest regularne, czego nie można powiedzieć o miareczkowaniu przy użyciu zwykłej elektrody, gdzie zawiesina powoduje nieregularności w odrywaniu kropeł.

3. Dokładniejsze wyrażenie fali i zwiększona dokładność wyniku analitycznego. Fale otrzymane przy regulowanym i krótkim czasie trwania kropli nie wykazują oscylacji, a część dolna i górna fali nie różnią się od siebie. Dzięki temu fala może być łatwiej porównana z krzywą teoretyczną oraz łatwiej jest wykonać wykres logarytmiczny fali. Konsekwencją analityczną lepszego wyrażenia fali jest zwiększona dokładność oznaczeń w zakresie odtwarzalności i powtarzalności. Ocena statystyczna uproszczoną metodą Deana i Dixona¹¹⁾ powtarzalności wyników analiz wykonywanych jedną z metod opracowanych w naszym laboratorium¹²⁾ dała wyniki następujące. Przy oznaczaniu 1% kobaltu w pewnych masach elektrochemicznie aktywnych otrzymano jako wartość granicy zaufania, będącą miarą precyzji i powtarzalności $1 \pm 0,013\%$ przy regulowanym czasie trwania kropli, wobec $1 \pm 0,025\%$ bez regulowania czasu (prawdopodobieństwo w obydwu przypadkach 95%).

4. Kompensacja prądu dyfuzyjnego. Jednym z problemów polarografii, który stosunkowo wcześniej był przedmiotem badań, jest oznaczanie niewielkich ilości składnika redukującego się po składniku występującym w większej ilości. Nie można wówczas powiększyć czułości na tyle, by uzyskać dającą się dobrze zmierzyć falę tego składnika, ponieważ jednocześnie z powiększaniem czułości powiększa się fala poprzedzająca, a plamka galwanometru usuwa się ze skali. Można więc, podobnie jak Hohn¹³⁾, przepuszczać przez boczny galwanometru prąd kompensujący z dodatkowego źródła i następnie swobodnie powiększać czułość. Niestety, oscylacje natężenia prądu i jego zmiany wskutek zależności czasu trwania kropli potencjału są wówczas tak duże, że powodują wytworzenie fal przypominających maksima, a nieraz uniemożliwiają zupełnie wykonanie polarogramu, względnie dają obraz, którego interpretacja jest problematyczna. Skłoniło to Kolthoffa i Lingane¹⁴⁾ do wyrażenia poglądu, że kompensacja prądu dyfuzyjnego nie ma znaczenia analitycznego.

Okazuje się jednak, że przy zastosowaniu regulacji czasu trwania kropli rtęci wprowadzona zostaje niezależność natężenia prądu od potencjału, a oscylacje zmniejszają się i dzięki temu zastosowanie kompensacji prądu dyfuzyjnego daje istotne korzyści. Kompensacja w polarografii nieorganicznej nie narządza specjalnych trudności ani problemów, poza ewentualnie sprawą tłumienia maksimów. Przykład kompensacji z dziedziny nieorganicznej podany jest wraz z polarogramami w monografii Zagórskiego¹⁵⁾. Zbadaliśmy możliwości stosowania kompensacji w polarografii organicznej. Do zbadania zagadnienia wybrano roztwór częściowo niewodny, dobrze buforowany, zawierający związki nitrowe. Zastosowano roztwór powstały przez zmieszanie 4 części aniliny i 1 części (obj.) kwasu solnego stężonego, polecany do oznaczania nitrobenzenu w anilinie przez Nováka¹⁶⁾. Ponieważ stwierdziliśmy, że roztwór ten dobrze nadaje się do oznaczania innych nitrozwiązków, wybraliśmy nitrometan jako drugi związek występujący w mniejszej ilości, który redukuje się przy bardziej ujemnym potencjale. Uzyskane wyniki ilustrują rysunki 6, 7, 8. Na pierwszym z nich widzimy polarogram roztworu zawierającego 0,00855 m nitrobenzenu i 0,000458 m nitrometanu w jednym litrze, czyli 2,10 mg nitrobenzenu i 0,0558 mg nitrometanu w naczynku o pojemności 2 ml. Stosunek zawartości nitrobenzenu do nitrometanu wynosi tu więc 37,6 do 1. Przypadek ten nie wymaga jeszcze stosowania kompensacji, jeżeli stosuje się regulowany czas trwania kropli i jeżeli fala wymierzana

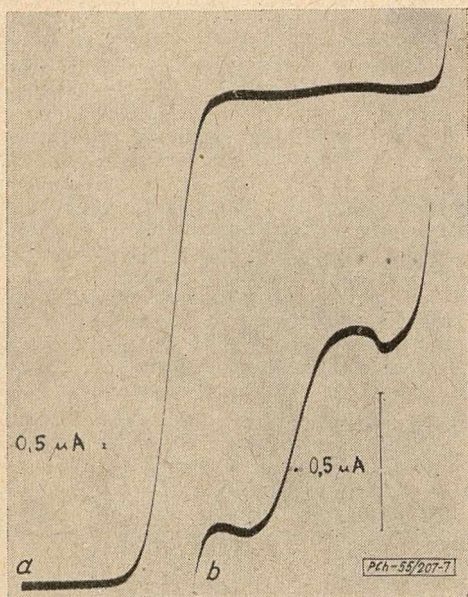
jest metodą powiększeniową (Zagórski¹⁷). Można iść dalej, jak wykazuje rysunek 7. W przedstawionym tu przypadku stężenia wynoszą odpowiednio 0,0242 m i 0,000595 m, ilości 6,5 mg nitrobenzenu i 0,072 mg nitrometanu, a stosunek jest 90 : 1. Krzywa pierwsza (zdjęta z czułością 1/300) wykazuje już tylko słabo widoczną krzywą nitrometanu. Po skompensowaniu prądu



Rys. 6. 2,10 mg nitrobenzenu i 0,055 mg nitrometanu, $t = 1$ sek. Krzywa a czułość 1/100, krzywa b — nitrometan, zdjęta po skompensowaniu prądu dyf. nitrobenzenu, z czuł. 1/20.



Rys. 8. Jak na rys. 7, jednak roztwór rozcieńczony trzykrotnie roztw. podstawowym, fala nitrometanu zdjęta z czułością 1/3



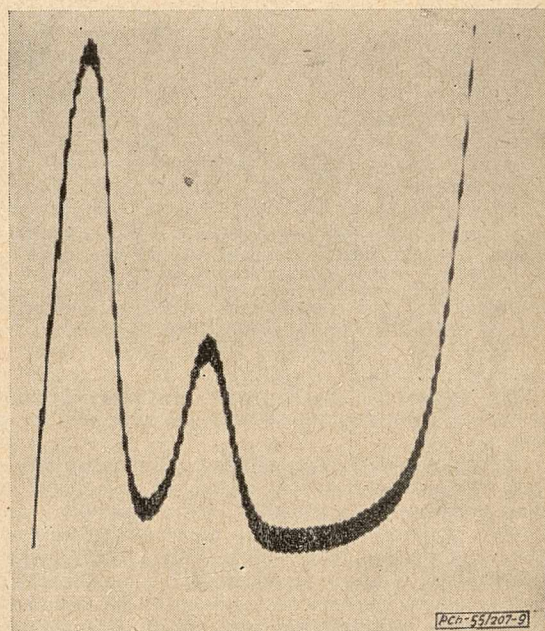
Rys. 7. 6,53 mg nitrobenzenu i 0,072 mg nitrometanu, $t = 0,4$ sek., a) — czułość 1/300. b) — fala nitrometanu zdjęta po skomp. prądu dyf. nitrobenzenu z czuł. 1/10

dyfuzyjnego podwyższono czułość do 1/10, otrzymując powiększoną falę nitrometanu. Na krzywej pojawiło się maksimum, trudne do stłumienia, oprócz tego fala posiada mniejszą wysokość w stosunku do fali nitrometanu o tym samym stężeniu, jednak bez nitrobenzenu. Tym niemniej polarogramy są odtwarzalne i interpretacja ilościowa nie następuje trudności. Na rys. 6 krzywa po kompensacji jest zdjęta z włączeniem równoległym kondensatora pojemności 2000 μ F, ponieważ oscylacje przy jednosekundowym czasie trwania kropli są nieco za duże. Krzywa po kompensacji na rys. 6 została zdjęta przy $t = 0,4$ ", dzięki czemu nie ma potrzeby stosowania kondensatora. Ponieważ w związku z tym pojawiają się maksima, można rozcieńczyć roztwór trzykrotnie (rys. 8). Stosunek nitrobenzenu

do nitrometanu, a więc efekt analityczny, jest tu zachowany, a elektroliza odbywa się w korzystniejszych warunkach przy mniejszej gęstości prądu.

Celem przytoczonego przykładu jest jedynie wskazanie, że aparatura stwarza możliwości opracowania takich prostych metod. Jest rzeczą oczywistą, że kompensacja prądu dyfuzyjnego nie może być zastosowana bez przeprowadzenia odpowiednich badań, prowadzących do opracowania metody (przepisu) analitycznej, która uwzględni (zwłaszcza w dziedzinie organicznej) należyte buforowanie, tłumienie maksimów oraz interpretację ilościową. Maksymalną możliwością kompensowania (nie zawsze możliwą do osiągnięcia z powodów niezależnych od aparatury) jest zejście z 1/300 — 1/500 do 1/3 — 1/1 czułości, ponieważ przy tak dużym stężeniu składnika głównego, że dla zarejestrowania jego fali potrzebna jest czułość mniejsza niż 1/500, występują już poważne zaburzenia prądu dyfuzyjnego spowodowane zbyt dużą gęstością prądu.

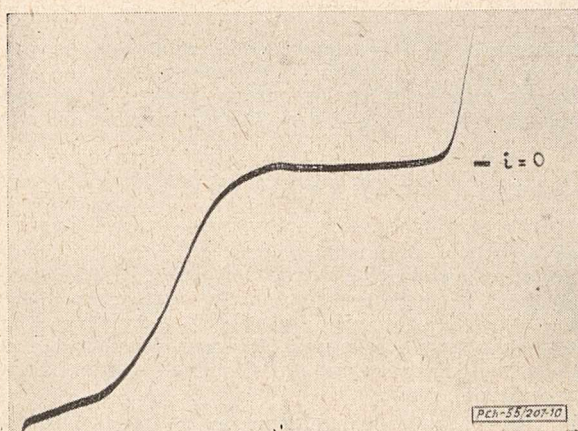
5. Dalszą korzyścią zastosowania regulacji czasu trawienia kropli jest umożliwienie prawidłowego zdejmowania krzywych pochodnych, których zarejestrowanie z naturalnym czasem trwania kropli albo nie jest możliwe, albo daje krzywe poważnie zniekształcone. Krzywe pochodne stosuje się również przy występowaniu małych fal za wysokimi, częściej jednak przy zlewaniu się fal. Przytoczony przykład (rys. 9) ilustruje oznaczenie ważne w analityce, mianowicie oznaczenie glinu. Przedstawione tu oznaczenie polarograficzne można stosować we wszystkich przypadkach, w których w toku przygotowań można otrzymać glin w roztworze w ługu sodowym o wysokim nawet stężeniu. Ług ten zobojętnia się kwasem, a następnie zakwasza wobec oranżu metylowego kwasem solnym mianowanym (najlepiej 1—2 ml 0,2 n HCl), dodaje 5 ml 0,5% roztworu żelatyny i dopełnia do 100 ml wodą (Nežerka i Piet-



Rys. 9. Polarogram pochodny roztworu zawierającego 0,1 mg Al w 10 ml. Druga fala proporcjonalna do zawartości glinu. Polarograf M102

rosz¹⁸). Tylko bowiem przy nadmiarze jonów wodorowych otrzymuje się falę glinu (za falą wodoru), a to narzuca stosowanie krzywych pochodnych. Na rys. 9 mamy krzywą glinu. Pierwsze maksimum jest spowodowane obecnością jonów wo-

dorownych. Krzywa ta jest niesymetryczna, ponieważ rejestracja rozpoczęta została przy potencjale, przy którym fala wodoru już się tworzy. Dzięki temu maksimum wodoru nie jest niepotrzebnie wysokie. Oscylacje są tak drobne, że umożliwiają dokładną interpretację ilościową. Zalety zastosowania regulacji są dobrze widoczne w zestawieniu z polarogramami podanymi w wyżej cytowanej pracy, a otrzymanymi bez re-



Rys. 10. Roztwór 0,002 m hydrochinonu w roztworze buforu fosforanowego o pH = 7. Tlen usunięty. Okres skoków mikroelektrody platynowej 0,7 sek. Czulość 1/100. Początek krzywej przy potencjale +1,0 V względem nasyconej elektrody kalomelowej.

gulacji czasu trwania kropli. Opisowaną metodę regulacji można stosować również do realizacji doskonalszych systemów otrzymywania krzywych pochodnych z dwiema kapilarami.

6. Aparat można zastosować do sporządzania amperogramów przy użyciu elektrod stałych. Na mikroelektrodach stałych warunki dyfuzji ustalają się bardzo wolno, a poza tym na krzywych ukazują się łatwo zaburzenia przy lekkich nawet wstrząsach i ruchach roztworu, np. konwekcyjnych, które powodują naruszenie dość grubej warstewki dyfuzyjnej. Kontrolowane warunki dyfuzji można wprowadzić przez zastosowanie elektrod wirujących lub wibrujących, lub — jak niżej wykazano — przez regularne przesuwanie mikroelektrody platynowej. Jeżeli zamiast kapilary umieści się rurkę z wtopionym drucikiem platynowym, to łatwo można otrzymać odtwarzalne krzywe, niezależne w dużych granicach od szybkości przykładania napięcia. W tej formie urządzenie daje efekty podobne do skokowo-obrotowej elektrody platynowej opisywanej przez Vlčeka¹⁰). Rys. 10 przedstawia krzywą anodową (utleniania) hydrochinonu w buforze fosforanowym o pH 7. Przy dłuższym czasie trwania elektrody w spoczynku (np. przy skoku elektrody co 2 sek) na krzywych pojawiają się oscylacje i krzywe takie przypominają wówczas polarogramy otrzymane z kroplową elektrodą rtęciową.

Dalsze ważne zastosowania opisanego aparatu to synchronizacja elektrod wielokrotnych, usprawnienie elementu czujnikowego w automatycznej analizie i regulacji przemysłowej, umożliwienie konstrukcji uproszczonych polarometrów elektronowych, a wreszcie ułatwienie studiów korozyjnych, które to zagadnienia będą przedmiotem późniejszych publikacji.

W pracy niniejszej nie poruszono dość licznych aspektów teoretycznych stosowania regulacji czasu trwania kropli. Aparat pozwolił na poczynienie interesujących obserwacji w dziedzinie maksimum prądów kinetycznych i mechanizmu redukcji, które ogłoszone zostaną w terminie późniejszym.

Otrzymano 13.VII.55

Краткое изложение

Описан новый способ искусственного регулирования продолжительности жизни капли полярографического капельного электрода и оригинальный электронный генератор импульсов. Обслуживание описанного аппарата несложно по сравнению с описанными в зарубежной литературе методами регулирования продолжительности жизни капли. На основании примеров иллюстрированных полярограммами показано, что в случае применения аппарата ускоряется снимок полярограмм (на примере Cu, Cd, Zn), увеличивается точность полярографического анализа (на примере кобальта), и также точность полярометрического титрования. При помощи этого аппарата можно определить без предварительных разделений небольшие количества субстанций, которые восстанавливаются при более отрицательных потенциалах чем основной компонент (на примере нитросоединений и также применять кривые производные (на примере определения алюминия) и медленно вибрирующий скачущий платиновый микроэлектрод (на примере гидрохинона).

Summary

A new method of mercury drop control in polarographic dropping electrode as well as an original electronic generator of impulses have been described. The application of drop control using the new device is easy in comparison with methods described in foreign literature. It has been found, on the basis of experiments illustrated by polarograms, that the device permits quicker registering of polarograms (examples: Cu, Cd, Zn), increasing the accuracy of polarographic analysis (example: Co), and raising the accuracy of amperometric titration. Using the apparatus small amounts of substances, which underwent reduction at more negative potential than the main component, could be determined avoiding preliminary separations (example: nitrocompounds), and derivative curves (example: determination of aluminium), and jerkily moving platinum microelectrode (example: determination of hydroquinone) could be applied.

Literatura

1. Smoleř I, *Chem. listy* **47**, 1667 (1953); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **19**, 238 (1954)
2. Jentzsch D., *Chem. Techn.*, **7**, 189 (1955)
3. Skobiec E. M., Kaweckij N. S., *Zaw. Łab.*, **15**, 1299 (1949)
4. Nesvadba O., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **15**, 751 (1950)
5. Tereszchenko P. N., *Zaw. Łab.*, **14**, 1319 (1948)
6. Airey L., Smales A. A., *Analyst*, **75**, 287 (1950)
7. Stankovianský S., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **15**, 734 (1950)
8. Kemula W., Siekierski S. *Roczn. Chem.*, **26**, 123 (1952)
9. Trifonov A., *Leybolds polarograph. Ber.*, **2**, 199 (1954)
10. Zagórski Z., Olszański S., *Pat. PRL* 37 608 (1954)
11. Dean R. B., Dixon W. J., *Anal. Chem.*, **23**, 636 (1951)
12. Zagórski Z., Kołodziejczak M. (praca nie publikowana)
13. Hohn H., *Z. Elektrochemie*, **43**, 127 (1936)
14. Kolthoff I. M., Lingane J. J., *Polarography*, London 1952
15. Zagórski Z., *Metoda polarograficzna w analizie chemicznej*, Warszawa (w druku)
16. Novák J. V. A., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **11**, 573 (1939)
17. Zagórski Z., *Roczn. Chem.*, **29**, 912 (1955)
18. Nežerka K., Pietrosz J., *Hutnické listy*, **8**, 418 (1953)
19. Vlček B., *Chem. listy*, **47**, 1224 (1953)

Zadania planu 6-letniego wykonali przedterminowo Zakłady Azotowe w Chorzowie, Zakłady Elektrod Węglowych w Raciborzu i Tomaszowskie, Chodakowskie i Łódzkie Zakłady Włókien Sztucznych.

Fotokolorymetryczne oznaczanie P_2O_5 w nawozach sztucznych w postaci molibdeniano-wanadano-fosforowego związku zespolonego

W. Kowalski i M. Szwanefeld

545.822:546.185-31.04:661.632

Politechnika Śląska

Stosowane dotychczas w przemyśle nawozów fosforowych metody oznaczania P_2O_5 w nawozach są zbyt długotrwałe lub niedokładne. Sprawdzono metodę kolorymetrycznego oznaczania P_2O_5 w postaci barwnego molibdeniano-wanadano-fosforowego związku zespolonego. Metodę tę, stosowaną dotychczas w przemyśle hutniczym do oznaczania fosforu w surowkach żelaza i stalach, przystosowano do oznaczania P_2O_5 w nawozach fosforowych. Metoda jest szybka i prosta w wykonaniu, a jej dokładność dorównuje metodzie wagowej.

Dotychczas w przemyśle nawozów fosforowych stosuje się do oznaczania P_2O_5 metodą wagową. Metoda ta, aczkolwiek dająca dokładne wyniki, jest jednak metodą zbyt długą i dlatego nie bardzo nadaje się w warunkach ruchomych do kontroli produkcji. Wprawdzie istnieje szybka miareczkowa metoda oznaczania P_2O_5 , ale jest to metoda mało dokładna i jej wyniki można traktować tylko jako orientacyjne.

Do oznaczania P_2O_5 w mlewie fosforytowym zaczyna się wprowadzać ostatnio metodę kolorymetryczną polegającą na utworzeniu błękitu molibdeniano-fosforowego przez redukcję molibdenianofosforanu amonowego metalem. Jednak pewne trudności przy wywołaniu barwy, jak i wrażliwość barwy na działanie światła powodują, że metoda ta nie znajduje szerszego zastosowania przy seryjnych analizach w laboratoriach fabrycznych.

W pracy niniejszej oparto się na stosowanej oddawna w przemyśle hutniczym kolorymetrycznej metodzie molibdeniano-wanadano-fosforowego oznaczania fosforu w surowkach żelaza i stopach stali i przystosowano ją do oznaczania P_2O_5 w nawozach fosforowych.

Omówienie metody

Metoda oparta jest na reakcji fosforanu z wanadaniem i molibdenianem amonu w środowisku kwaśnym i tworzeniu się żółtego połączenia kompleksowego, którego intensywność zabarwienia w roztworze jest proporcjonalna do zawartości kwasu fosforowego.

Według A. K. Babko i A. T. Pilipienko¹⁾ skład barwnego związku zespolonego odpowiada wzorowi $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot nH_2O$. Roztwór barwny nie podlega prawu Beera, dlatego też przy pomiarach kolorymetrycznych należy posługiwać się wykreśloną uprzednio krzywą wzorcową. S. Gericke i B. Kurmiers²⁾ oraz A. Gee i V. Deitz³⁾ opracowali ostatnio dokładniej tę metodę w zastosowaniu do oznaczania fosforu w surowkach żelaza i stali. Autorzy stwierdzają, że najbardziej korzystny zakres długości fal, jaki należy stosować przy dokonywaniu pomiaru absorpcji światła, leży między 350 mμ a 450 mμ, zaś stężenie P_2O_5 w badanych próbkach nie powinno przekraczać 6 mg w 100 ml roztworu. Autorzy wykazują w swych pracach dużą trwałość kompleksu barwnego, jego stosunkowo dużą obojętność wobec substancji obcych oraz łatwość wywołania barwy.

Te właśnie zalety skłoniły nas do przystosowania tej metody do oznaczania zawartości P_2O_5 w nawozach fosforowych.

W pracy niniejszej do pomiarów ekstynkcji stosowano fotokolorymetr produkcji radzieckiej (typ FEK — M), używano filtra niebieskiego oraz kiuwet o długości linii roboczej 50,0110 mm.

We wstępnych próbach stwierdzono, że stałość barwy występuje dopiero po 1 godzinie od momentu wiania odczynników i pozostaje już stałą przez dłuższy okres czasu. (pomiar po 5 dniach nie wykazały zmian ekstynkcji).

Tablica 1

Czas w minut.	10	20	30	40	50	60	70	80
Ekstynkcja E	0,490	0,470	0,450	0,435	0,430	0,420	0,418	0,418

W tablicy 1 przedstawiono wpływ czasu na wielkość ekstynkcji przy pomiarach pewnej próbki.

Ustalanie krzywej wzorcowej

Roztwory:

- 0,25% roztwór wanadanu amonu: 2,5 g cz. metawanadanu amonu wprowadza się do 500 ml wrzącej wody i miesza pręcikiem aż do rozpuszczenia. Po ostudzeniu dodaje się 20 ml kwasu azotowego (gęst. 1,4) i dopełnia wodą do 1000 ml w kolbie miarowej. Roztwór przechowuje się we flaszce z ciemnego szkła. (Po 40 dniach odczynnik nie wykazał żadnej zmiany).
- 5% roztwór molibdenianu amonu: 50 g cz. molibdenianu amonu rozpuszcza się w 600 ml wody mieszając pręcikiem i ogrzewając (woda nie powinna wrzeć) aż do całkowitego rozpuszczenia się molibdenianu. Po ostudzeniu przesącza się i dopełnia wodą do 1000 ml w kolbie miarowej. Roztwór przechowuje się w butelce z ciemnego szkła. (Po 40 dniach roztwór nie wykazał żadnych zmian).
- Roztwór kwasu azotowego: kwas azotowy o gęst. 1,4 rozcieńcza się wodą w stosunku 1 obj. kwasu na 2 obj. wody.
- Wzorcowy roztwór fosforanu: 10 g superfosfatu o oznaczonej metodą wagową zawartości P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie (w przeprowadzonych oznaczeniach zawartość P_2O_5 rozp. w wodzie wynosiła 17,77%) daje się do kolby Stohmanna o pojemności 500 ml dodaje 400 ml wody i przez 30 minut wytrząsa na mechanicznej wytrząsarce. Następnie dopełnia się wodą do kreski, ręcznie wytrząsa kilka razy i sączy się przez suchy sączek odrzucając pierwsze 50 ml przesączu. Z dalszej części przesączu pobiera się pipetą 10 ml i rozcieńcza wodą do 100 ml w kolbie miarowej. (W przeprowadzanych próbach 1 ml tak przyrządzonego roztworu zawierał 0,3554 mg P_2O_5).
- Roztwór „zerowy” (odnośnik): Do kolby miarowej o pojemności 100 ml wlewa się 15 ml roztworu wanadanu amonu, 15 ml roztworu molibdenianu amonu, 20 ml roztworu kwasu azotowego i dopełnia się wodą do kreski.

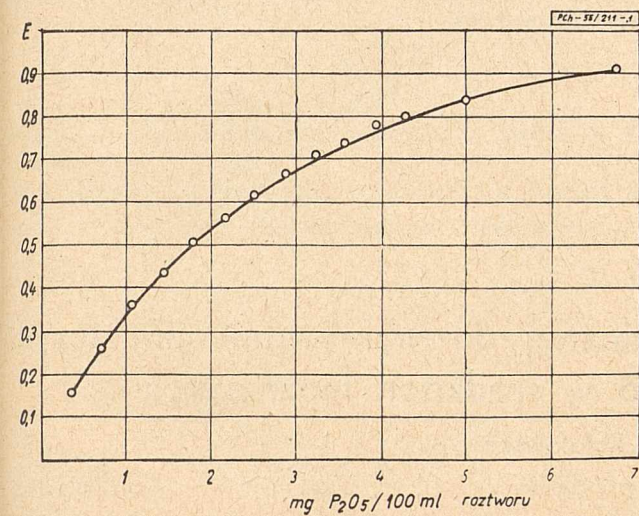
Wykonanie prób:

Do kolb miarowych o pojemności 100 ml dodaje się kolejno od 1 — 19 ml wzorcowego roztworu fosforanu, 15 ml roztworu wanadanu amonu, 15 ml roztworu molibdenianu amonu, 20 ml roztworu kwasu azotowego, dopełnia wodą do kreski i dokładnie miesza. Po 60 minutach od momentu

Tablica 2

Roztwór wzorcowy fosforanu ml	Stężenie P_2O_5 mg P_2O_5 /100ml roztw.	Ekstynkcja E
1	0,3554	0,160
2	0,7108	0,265
3	1,0662	0,363
4	1,4216	0,432
5	1,7770	0,510
6	2,1324	0,564
7	2,4878	0,613
8	2,8432	0,669
9	3,1986	0,712
10	3,5540	0,738
11	3,9094	0,780
12	4,2648	0,800
14	4,9756	0,842
19	6,7526	0,915

wlania odczynników wlewa się zawartość kolb do kiuwety, wstawia do fotokolorymetru napełnia jednocześnie drugą kiuwetę roztworem „zerowym” i odczytuje wartość ekstynkcji. Wyniki pomiarów ujęte są w tablicy 2.



Rys. 1. Krzywa wzorcową zależności ekstynkcji od stężenia P₂O₅.

Dane tablicy 2 służą do wykreślenia krzywej wzorcowej, którą przedstawiono w postaci wykresu na rys. 1.

Oznaczanie w superfosfacie P₂O₅ rozpuszczalnego w wodzie

10 g superfosfatu wsypuje się do kolby Stohmanna o pojemności 500 ml, dodaje się 400 ml wody i przez 30 minut wytrząsa się na mechanicznej wytrząsarce. Następnie dopełnia się wodą do kreski, miesza i sączy przez suchy sączek. Pierwsze 50 ml przesącza się odrzuca, a z dalszego przesącza pobiera się pipetą 10 ml, wlewa do kolby miarowej o pojemności 100 ml i dopełnia wodą do kreski. Następnie pipetą pobiera się 5 ml roztworu z kolby, wlewa się do kolby miarowej o pojemności 100 ml, dodaje się 15 ml roztworu wanadanu amonu, 15 ml

roztworu molibdenianu amonu, 20 ml roztworu kwasu azotowego i dopełnia wodą do kreski. Po wymieszaniu i odczekaniu 60 minut roztwór wlewa się do kiuwety i mierzy ekstynkcję wobec roztworu „zerowego”.

Procentową zawartość P₂O₅ rozpuszczalnego w wodzie oblicza się ze wzoru:

$$P_2O_5 \text{ rozp. w wodzie} = a \cdot 10^0\%$$

gdzie a — jest to ilość mg P₂O₅ odczytana z krzywej wzorcowej na podstawie zmierzonej ekstynkcji.

Oznaczanie w superfosfacie P₂O₅ ogólnego

5 g superfosfatu wsypuje się do zlewki o pojemności 250 ml, zwilża lekko wodą i dodaje się 50 ml stężonego kwasu siarkowego. Zlewkę ogrzewa się na siatce azbestowej aż do ukazania się białych par kwasu siarkowego. Po ostygnięciu dodaje się wody do objętości 200 ml a następnie roztwór przenosi do kolby miarowej o pojemności 500 ml, dopełnia wodą do kreski, miesza i sączy przez suchy sączek. Dalsze postępowanie jak przy oznaczaniu P₂O₅ rozpuszczalnego w wodzie. Procentową zawartość P₂O₅ ogólnego wylicza się ze wzoru:

$$P_2O_5 \text{ ogólny} = a \cdot 20^0\%$$

gdzie a — jest to ilość mg P₂O₅ odczytana z krzywej wzorcowej na podstawie zmierzonej ekstynkcji.

Oznaczanie P₂O₅ w mlewie fosforytowym

5 g mlewa wsypuje się do zlewki o pojemności 250 ml, zwilża się lekko wodą i dodaje się 50 ml stężonego kwasu siarkowego oraz 20 ml kwasu azotowego (gęst. 1,4). Zlewkę ogrzewa się na siatce azbestowej aż do ukazania się białych par kwasu siarkowego. Dalsze postępowanie jak przy oznaczaniu P₂O₅ ogólnego w superfosfacie.

Procentową zawartość P₂O₅ wylicza się ze wzoru:

$$P_2O_5 = a \cdot 20^0\%$$

gdzie a — jest to ilość mg P₂O₅ odczytana z krzywej wzorcowej na podstawie zmierzonej ekstynkcji.

Oznaczanie w supertomasynie P₂O₅ rozpuszczalnego w 2-procentowym kwasie cytrynowym

5 g supertomasyny wsypuje się do kolby Stohmanna, do której wiano uprzednio 10 — 15 ml 2-procentowego kwasu cytrynowego. Następnie dodaje się 400 ml 2-procentowego kwasu cytrynowego i przez 30 minut wytrząsa się na mechanicznej wytrząsarce. Po zdjęciu z wytrząsarki dopełnia się 2-procentowym kwasem cytrynowym do kreski, wstrząsa kilkakrotnie ręcznie i sączy przez suchy sączek. Dalej postępuje się tak, jak przy oznaczaniu P₂O₅ rozp. w wodzie w superfosfacie.

Procentową zawartość P₂O₅ rozpuszczalnego w 2-procentowym kwasie cytrynowym oblicza się według wzoru:

$$P_2O_5 = a \cdot 20^0\%$$

gdzie a — jest to ilość mg P₂O₅ odczytana z krzywej wzorcowej na podstawie zmierzonej ekstynkcji.

Omówienie wyników i porównanie z metodą wagową

W tablicy 3 zebranych jest kilkanaście analiz superfosfatu, mlewa i supertomasyny wykonanych metodą wagową i kolorymetryczną.

Jak widać z danych tablicy 3, metoda kolorymetryczna pozwala na uzyskanie wyników zgodnych z wynikami metody wagowej. Jeżeli jednak w metodzie wagowej, bardzo zresztą kłopotliwej, czas wykonania analizy wynosi 6—7 godzin, to w metodzie kolorymetrycznej, bardzo prostej i łatwej w wykonaniu, czas potrzebny do uzyskania wyniku, a raczej całej serii wyników, wynosi 2,5 godziny. W zastosowaniu do kontroli produkcji, metodę kolorymetryczną bardzo upraszcza fakt, że do wszelkiego rodzaju oznaczeń P₂O₅ wystarcza jedna krzywa wzorcową. Poza tym metoda kolorymetryczna zaoszczędza znaczne ilości odczynników w stosunku do używanych w metodzie wagowej.

Te wyżej podane zalety metody kolorymetrycznej molibdeno-wanadanowej powinny zdecydować o szerokim jej zastosowaniu w kontroli produkcji nawozów fosforowych.

Otrzymano 3.IX.55.

Tablica 3

Nazwa substancji i rodzaj oznaczenia	P ₂ O ₅ %	
	Met. wagowa	Met. kolorymetryczna
superfosfat P ₂ O ₅ rozp. w wodzie	14,96	15,00
superfosfat P ₂ O ₅ rozp. w wodzie	18,10	18,00
superfosfat P ₂ O ₅ rozp. w wodzie	17,98	18,10
superfosfat P ₂ O ₅ rozp. w wodzie	15,90	15,80
superfosfat P ₂ O ₅ rozp. w wodzie	16,90	17,00
superfosfat P ₂ O ₅ rozp. w wodzie	17,57	17,60
superfosfat P ₂ O ₅ rozp. w wodzie	18,57	18,60
superfosfat P ₂ O ₅ ogólny	17,49	17,60
superfosfat P ₂ O ₅ ogólny	20,00	20,00
superfosfat P ₂ O ₅ ogólny	19,03	19,40
superfosfat P ₂ O ₅ ogólny	16,78	17,10
mlewo	31,90	32,00
supertomasyna P ₂ O ₅ rozp. w 2% kw. cytr.	20,01	20,20
supertomasyna P ₂ O ₅ rozp. w 2% kw. cytryn.	24,45	24,80

Краткое изложение

Применяемые до настоящего времени методы определения P_2O_5 слишком длительны или неточны. Проверен метод колориметрического определения P_2O_5 в виде цветного молибден-ванадий-фосфорного комплексного соединения. Этот метод, применяемый до настоящего времени в металлургической промышленности к определению фосфора в чугунах и сталях, применен к определению P_2O_5 в фосфорных удобрениях. Метод является скоростным и несложным, причем точность определения равняется точности определения по весовому методу.

Summary

Methods of determining P_2O_5 used so far in fertiliser analysis require much time and are not accurate. Colorimetric de-

termining P_2O_5 as a coloured molybdenum-vanadium-phosphoric complex compound has been verified. The method used in metallurgy for determining phosphorus in pig iron and steels has been adapted for determination of P_2O_5 in phosphorous fertilisers. The method is quick and its accuracy equals that of gravimetric methods.

Literatura

1. A. K. Babko, A. Pilipienko, *Kolorimetryczeskij analiz*, Moskwa — Leningrad 1951
2. S. Gericke, B. Kummiers, *Ž. anal. Chim.*, **137**, 15 (1952)
3. A. Gee, V. Deitz, *Ind. Eng. Chem.*, **9**, 1320 (1953)

Zastosowanie metody mikrokrytalograficznej do wykrywania niektórych pochodnych kwasu nikotynowego w środkach leczniczych

Z. Margasiński i H. Rafałowska

547.826.1.04:535.827.2:615.7

Zakład Chemii Instytutu Leków

Podano mikrokrytalograficzne postacie kompleksów z solami miedzi, rtęci i bizmutu dla niektórych pochodnych kwasu nikotynowego, a mianowicie dla amidu, dwuetyloamidu i hydroksymetyloamidu. Kompleksy te mogą być pomocne przy wykrywaniu tych związków w środkach leczniczych.

Pośród pochodnych kwasu nikotynowego stosowane są w lecznictwie następujące: 1) amid kwasu nikotynowego (Witamina PP), 2) dwuetyloamid kwasu nikotynowego (Kardiamid, Koramina, Nikhetamid), 3) hydroksymetyloamid kwasu nikotynowego (Bilamid, Bilocid, Isochol).

Odróżnienie tych preparatów i ich identyfikacja w skali makro daje się urzeczywistnić za pomocą znanych metod farmakopealnych, natomiast identyfikacja ich w skali mikro, bądź wykrywanie ich w lekach złożonych, niejednokrotnie napotyka na szereg trudności, gdyż reakcje chemiczne, jakie dają te preparaty, są na ogół zbliżone. W celu uzyskania pewnej metody potwierdzenia identyczności zwróciliśmy się do metod krytalograficznych.

Ażeby uzyskać dobre warunki krytalograficznego odróżniania tych związków, wyzyskaliśmy możliwość tworzenia połączeń kompleksowych.

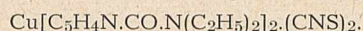
Wiadome jest, że metale ciężkie tworzą kompleksy acyloaminowe¹⁾. Najbardziej rozpowszechnione są, dla pierwiastków o liczbie koordynacyjnej 4, kompleksy dwuacylodwuaminowe (np. kompleks miedzi dwupirydyno-dwuodankowy). Przez analogię spróbaliśmy wytworzyć kompleksy wyżej wymienionych pochodnych kwasu nikotynowego z miedzią i rodankiem. Otrzymaliśmy związki krystalizujące w charakterystycznych postaciach. W celu przekonania się, czy w tym wypadku powstają związki dwuacylo-dwuaminowe, wykonaliśmy te reakcje w makroskali.

Mieszając w różnych ilościach 4-procentowy roztwór kardiamidu, 1 — procentowy roztwór siarczany miedzi oraz 0,1 n roztwór rodanku amonu, uzyskaliśmy osad, który badany ogólnie znanymi metodami na zawartość azotu (metodą Kjeldahla), miedzi (metodą jodometryczną po mineralizacji) oraz siarki (wagowo jako $BaSO_4$ po utlenieniu kwasem azotowym) wykazał skład zgodny dla dwuacylo-dwuamino związku (tablica 1).

Tablica 1

Zawartość w %	teoretyczna	oznaczona
Azot	15,67	15,92
Siarka	11,9	11,8
Miedź	11,9	12,4

Kompleksowi powyższemu należy więc przypisać wzór:

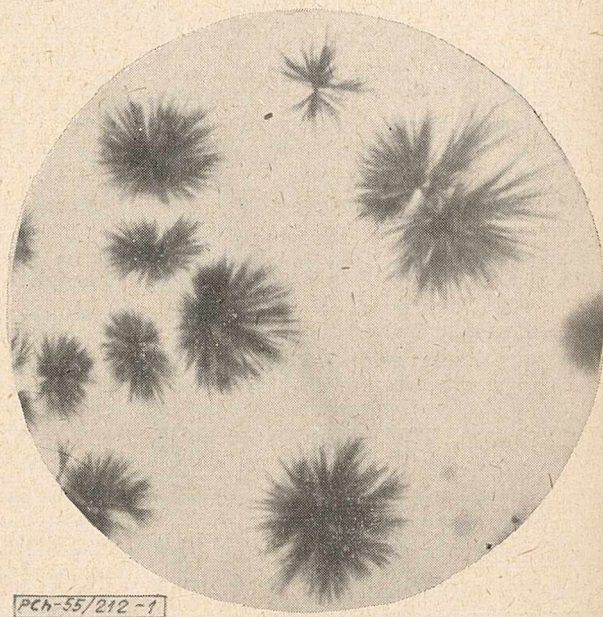


Wykonanie badań krytalograficznych w mikroskali ustaliliśmy w sposób poniżej opisany.

1) Kompleksy z miedzią i rodankiem. Na szkiełku przedmiotowym umieszczamy kroplę 4-procentowego roztworu bada-

nego związku i mieszamy z kroplą 1-procentowego roztworu siarczany miedzi i z kroplą 0,1 n roztworu rodanku amonu. Płyn przykrywamy szkiełkiem nakrywkowym i obesrujemy przez mikroskop stopniowo rozwijające się kryształy.

Kardiamid daje zielone igły ułożone w snopki silnie zwężone pośrodku (rys. 1).



Rys. 1

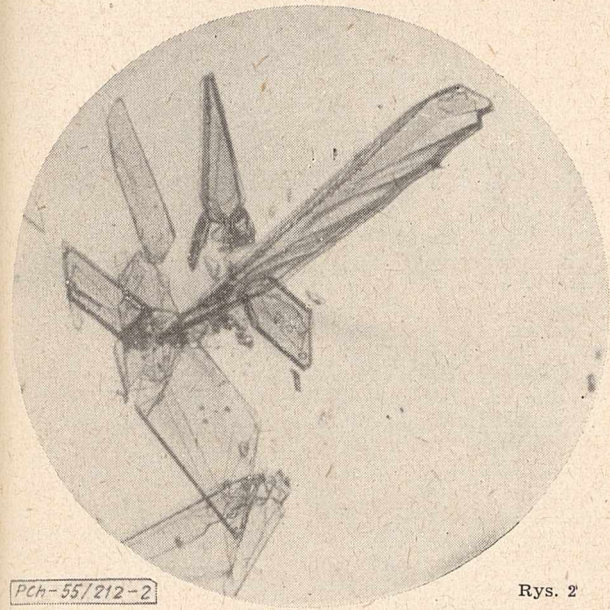
Bilamid tworzy powoli (30 minut) niebieskie kryształy w formie płytek (rys. 2).

Witamina PP daje zielone kryształy w kształcie igieł układających się w nieregularne pęczki (rys. 3).

2) Kompleksy rtęciowe powstają łatwo po dodaniu do zakwaszonego kwasem solnym roztworu kardiamidu odczynnika Mayera. Powstają bezbarwne cienkie igły o silnie rozgałęzionym układzie (rys. 4).

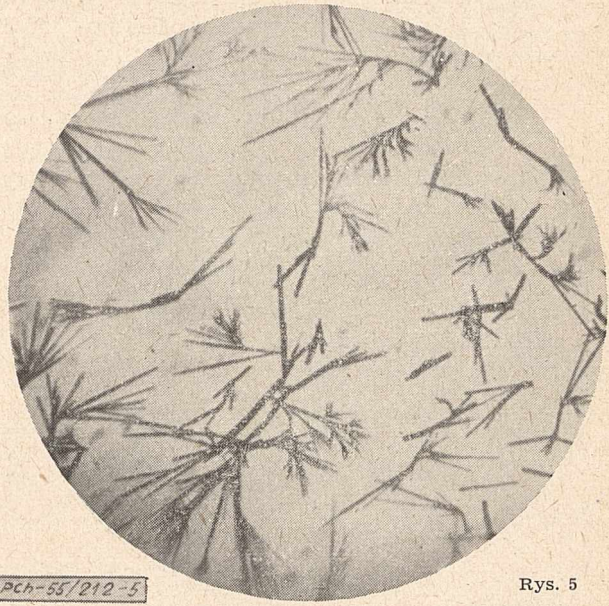
Bilamid i Witamina PP nie dają w tych warunkach osadów. Odczynnik Mayera: 1 g $HgCl_2$ rozpuścić w 60 ml wody, zmieszać z 4 g KJ rozpuszczonego w 10 ml wody i dopełnić wodą do 100 ml.

3) Kompleksy jodo-bizmutowe. Do kropli badanego roztworu na szkiełku przedmiotowym dodajemy 2 krople 10-procen-



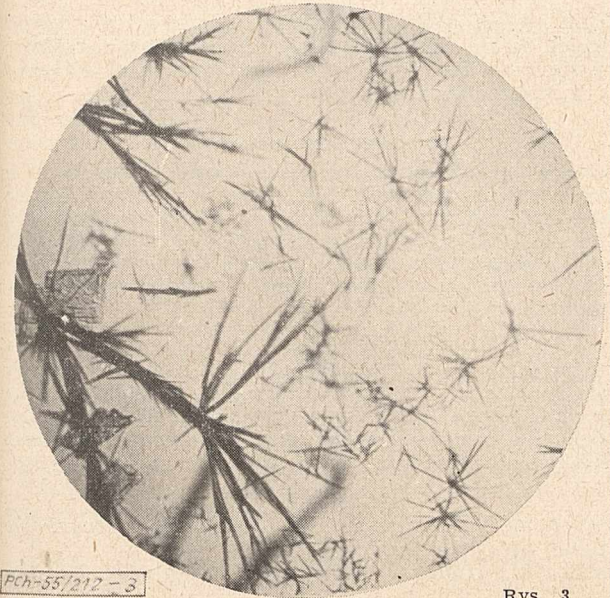
Pch-55/212-2

Rys. 2



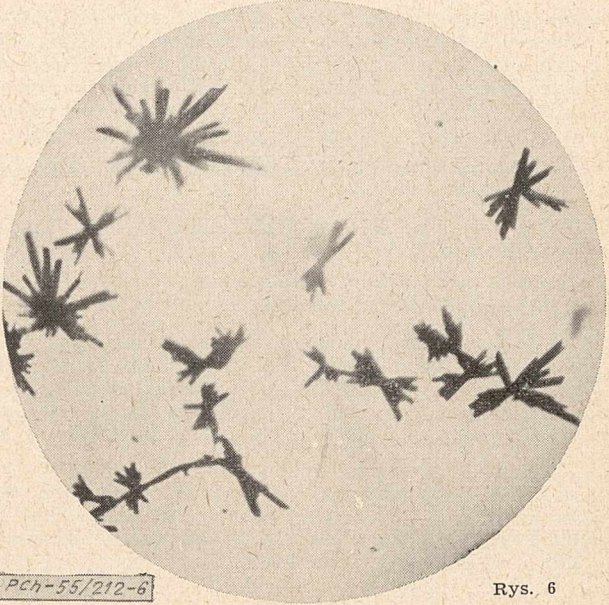
Pch-55/212-5

Rys. 5



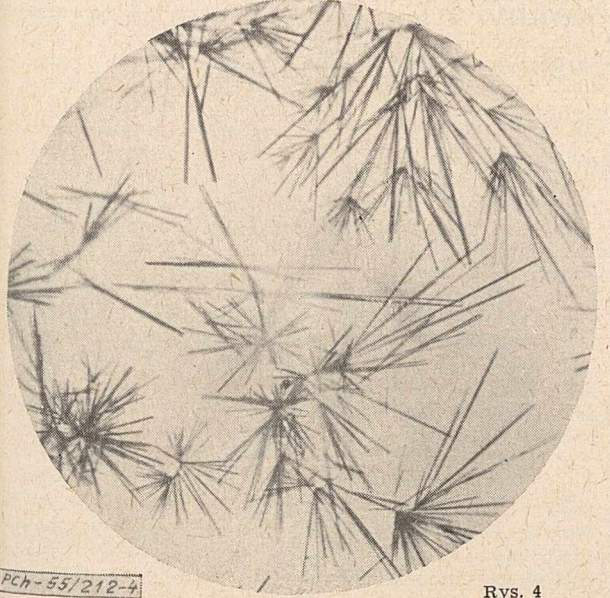
Pch-55/212-3

Rys. 3



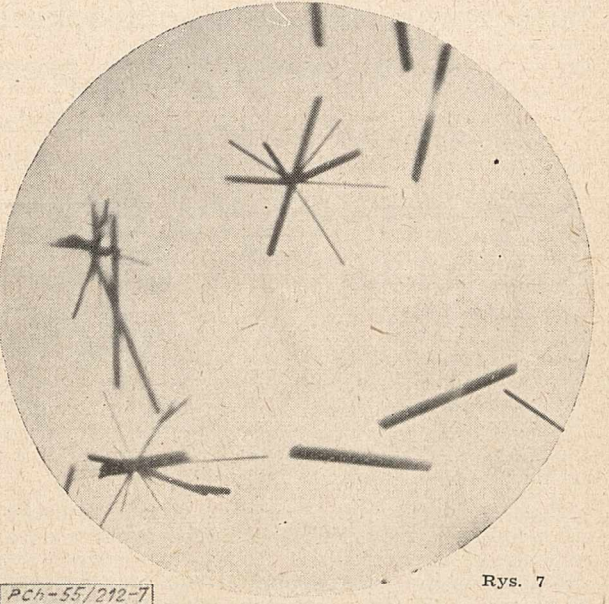
Pch-55/212-6

Rys. 6



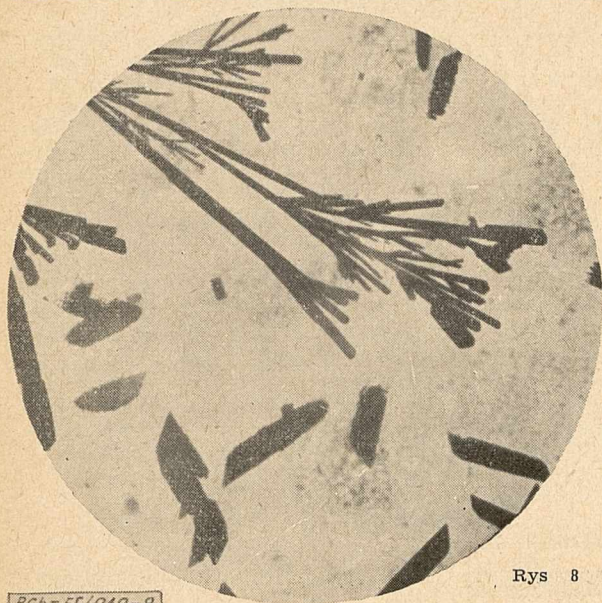
Pch-55/212-4

Rys. 4

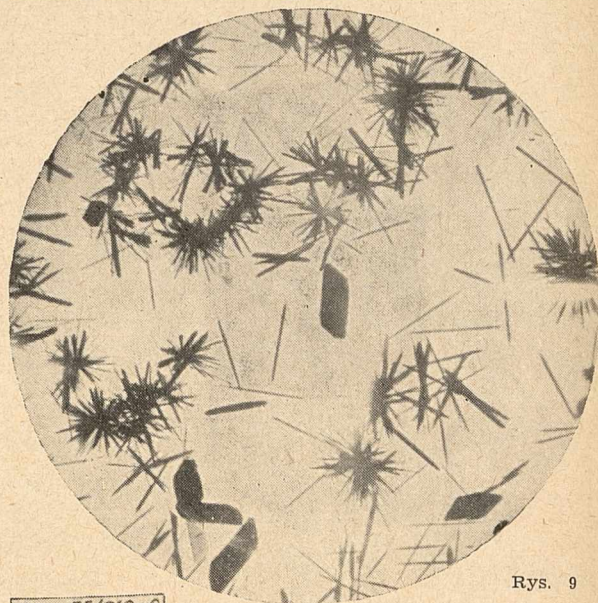


Pch-55/212-7

Rys. 7



Rys. 8



Rys. 9

towego kwasu solnego i mieszamy z kroplą odczynnika Dragendorffa. Powstaje początkowo bezpostaciowy osad. Szkiełko z płynem ogrzewamy przez parę sekund na łaźni wodnej, aby rozpuścić powstały uprzednio osad, następnie płyn przykrywamy szkiełkiem nakrywkowym i pod mikroskopem obserwujemy powstałe ciemne czerwono-pomarańczowe kryształy.

Kardiamid daje igły czerwono-pomarańczowe układające się w gałeczki (rys. 5).

Bilamid tworzy pałeczki układające się na krzyż, lub w gwiazdki (rys. 6, 7).

Witamina PP daje bądź igły układające się nieregularnie na krzyż lub gałeczki albo płytki romboidalne (rys. 8, 9).

Przy kompleksach bizmutowych daje się zauważyć niejednorodność formy krystalograficznej dla danego związku. Jest to związane prawdopodobnie ze zmiennym składem kompleksów jodobizmutowych. Analogiczne zjawisko zaobserwowano dla alkaloidowych kompleksów jodobizmutowych²⁾ typu $x(HJ)_m \cdot (BiJ_3)_n$.

Odczynnik Dragendorffa: 8 g zasadowego azotanu bizmutu rozpuścić w 20 g kwasu azotowego (c. w. 1,18) i wlać do stężonego roztworu 27,2 g jodku potasu. Po paru dniach płyn przesączyć i dopełnić wodą do 100 ml.

Powyżej podane metody mikrokrytalograficznego badania pochodnych kwasu nikotynowego zostały w naszym zakładzie wykorzystane do identyfikacji tych związków, bądź wykrywania ich w mieszaninach recepturowych.

Otrzymano 20.VI.55

Краткое изложение

Изложены микрокристаллографические формы комплексных соединений солей меди, ртути и висмута и некоторых производных никотиновой кислоты, как амид, диетиламид и гидроксиметиламид этой кислоты. Эти комплексные соединения можно использовать при обнаружении производных никотиновой кислоты в лечебных средствах.

Summary

Microcrystallographic complexes of some derivatives of nicotinic acid (including: amide, diethylamide, and hydroxymethylamide) with copper, mercury and bismuth salts have been described. The complex compounds can be used by detecting the derivatives of nicotinic acid in pharmaceuticals.

Literatura

1. Grinberg A. A., *Wwiedzenie w chemii kompleksnych sojedinenij*, Moskwa—Leningrad 1951
2. Poethke W., Trabert H., *Pharm. Zentralhalle*, **94**, 219 (1955)

Oznaczanie octanu *dl*-alfa-tokoferolu (witaminy E) i jego zanieczyszczeń w syntetycznym preparacie czystym i technicznym

L. Polaczek i W. Dmowska

577.16E

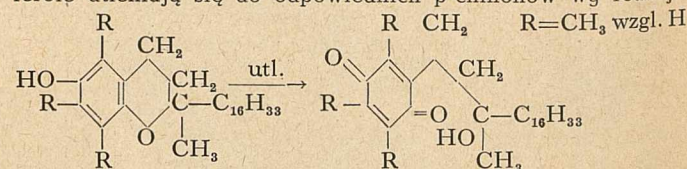
Zakład Analityczny Instytutu Farmaceutycznego w Warszawie

Opisano oznaczanie *dl*-alfa-tokoferolu i zanieczyszczeń w syntetycznym preparacie czystym i technicznym metodą cerometryczną i fotokolorymetryczną. Metoda fotokolorymetryczna Furtera i Meyera została dostosowana do oznaczania syntetycznego octanu po uprzedniej hydrolizie estru za pomocą kwasu siarkowego. Kwaśna hydroliza jest prostsza i łatwiejsza do stosowania w analizach przemysłowych od znanego zmydlenia alkalicznego.

Tematem niniejszej pracy było opracowanie metod badania syntetycznego octanu *dl*-alfa-tokoferolu, otrzymywanego w Instytucie Farmaceutycznym na drodze kondensacji trójmetylohydrochinonu z fitelem w bezwodnym środowisku w obecności środków odwadniających i zacetylowaniu wytworzonego *dl*-alfa-tokoferolu (5, 7, 8 — trójmetylotokolu). Badanie analityczne miało obejmować kontrolę surowego produktu oraz oczyszczonego gotowego preparatu.

Istnieje szereg metod oznaczania *dl*-alfa-tokoferolu opisanych w literaturze. Większość tych metod opiera się na własnościach redukujących tokoili i różni się między sobą jedynie rodzajem użytego środka redukującego oraz sposobem jego odmierzania. Utlenianie tokoferoli przebiega dwojako.

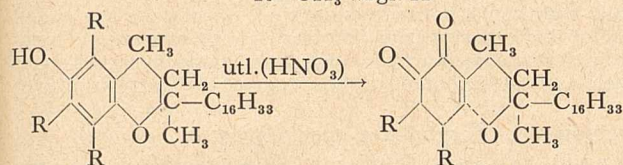
I. Przy zastosowaniu słabszych środków utleniających tokoferole utleniają się do odpowiednich *p*-chinonów wg reakcji:



Na reakcji tej opiera się szereg metod, w których odczynnikami stosowanymi do utleniania są: chlorek złotowy^{1, 2, 3)}, siarczan cerowy⁴⁾, chlorek żelazowy^{5, 6)}, żelazocyjanek potasowy⁷⁾.

II. Utlenianie do odpowiednich o-chinonów zachodzi pod wpływem stęż. HNO_3 wg reakcji:

$\text{R}=\text{CH}_3$ wzgl. H



Produkt surowy zawiera obok octanu *dl*-alfa-tokoferolu wiele zanieczyszczeń również redukujących (np. nieprzereagowany trójmetylohydrochinon i jego ester, wolny *dl*-alfa-tokoferol fitol i inne), należało więc opracować takie metody badania, które pozwoliłyby określić zawartość octanu *dl*-alfa-tokoferolu oraz — chociaż w przybliżeniu — innych składników.

W tym celu wykorzystano dwie metody podane w literaturze:

1. metodę fotokolorymetryczną Furtera i Meyera ⁸⁾
2. metodę cerometryczną Koflera ⁴⁾

Metoda Furtera i Meyera polega na utlenianiu tokoferoli do odpowiednich o-chinonów przez działanie stężonego HNO_3 (c. wł. 1,4). Wytwarza się przy tym tzw. „czerwień tokoferolowa”, której rozcieńczone roztwory zachowują się zgodnie z prawem Beera-Lamberta, dzięki czemu można zawartość tokoferolu oznaczyć fotometrycznie, porównując badaną próbkę z wzorcem.

Sposób oznaczania podany przez autorów dla wolnego tokoferolu nie daje się zastosować do octanu *dl*-alfa-tokoferolu. W toku doświadczeń stwierdzono, że zabarwienie roztworów octanu wywołane przez HNO_3 jest bardzo słabe i nieproporcjonalne do stężenia octanu. Reakcja kwasu azotowego z octanem zachodzi tylko o tyle, o ile następuje równoczesna hydroliza estru przez użycie do utleniania kwasu azotowego. Zaobserwowano również, że zwiększenie ilości kwasu azotowego nie powoduje dalszej hydrolizy, a przeciwnie działa „odbarwiająco” na wytworzoną „czerwień tokoferolową”. Wobec tego próby nasze poszły w kierunku całkowitej hydrolizy octanu przed dodaniem kwasu azotowego. Zastosowano hydrolizę alkoholowym roztworem kwasu siarkowego. Okazało się, że reakcja z kwasem azotowym po hydrolizie zachodzi bardzo dobrze, jest równie czuła jak z wolnym tokoferolem, a uboczne produkty hydrolizy nie wpływają na wyniki oznaczenia. Na podstawie krzywej, otrzymanej dla szeregu roztworów wzorcowego octanu *dl*-alfa-tokoferolu o znanych stężeniach, stwierdzono zgodność z prawem Beera-Lamberta tylko dla stężeń w granicach od około 0,1 do około 0,5 mg/ml. Powyżej tych stężeń krzywa pochyla się w stronę osi odciętych. Pomiary ekstynkcji badanych preparatów ograniczono zatem tylko do tego zakresu.

Fotometryczna metoda Furtera i Meyera została więc przez nas zmodyfikowana i dostosowana do analizowania syntetycznego octanu *dl*-alfa-tokoferolu.

Wprawdzie literatura podaje sposób oznaczania estrów metodą fotometryczną, np. alofanianów wg Karrera i Reutschlera ⁹⁾ i innych ⁴⁾, ale zmydlanie przeprowadza się tam zawsze alkoholowym roztworem KOH, często w atmosferze gazu obojętnego. Hydroliza kwasna, którą stosuje się przy oznaczeniu cerometrycznym ^{4, 10)}, nie była dotąd opisana w literaturze w zastosowaniu do reakcji Furtera i Meyera i do oznaczeń fotokolorymetrycznych jest przez nas wprowadzona po raz pierwszy. Opierając się na danych Furtera i Meyera oraz na własnych doświadczeniach stwierdzono, że fotokolorymetryczne oznaczenie octanu *dl*-alfa-tokoferolu eliminuje równoczesne oznaczenie substancji redukujących znajdujących się w surowym produkcie, nie eliminuje jedynie wolnego tokoferolu i produktów jego utleniania.

Zakładając na podstawie reakcji syntezy, że badany przez nas octan jest wyłącznie octanem 5, 7, 8-trójmetyltokolu (alfa-tokoferolu) możemy w oparciu o wyniki oznaczenia metodą fotometryczną określić zawartość procentową octanu wraz z wolnym alfa-tokoferolem przeliczonym na octan. W celu równoczesnego określenia w produkcie surowym innych związków redukujących zastosowano metodę cerometryczną Koflera. Polega ona na utlenieniu tokoferolu do p-chinonu mianowanym roztworem siarczanu cerowego. Zakończenie miareczkowania określa się za pomocą wskaźnika dwufenyloaminy.

Metodą tą wykonano dwa różne oznaczenia:

1. wolnych substancji redukujących, które przeliczono na alfa-tokoferol,
2. zhydrolizowanego octanu; oznaczenie to obejmuje równocześnie oznaczenie wszystkich związków redukujących siarczan cerowy.

Porównując wyniki tych trzech oznaczeń możemy określić ilościową zawartość *dl*-alfa-tokoferolu oraz zanieczyszczeń redukujących wolnych w postaci estrów. Po wykonaniu szeregu analiz wzorcowego octanu *dl*-alfa-tokoferolu oraz próbek octanu *dl*-alfa-tokoferolu otrzymanego w naszym Instytucie ustalono poniżej opisany praktyczny sposób badania.

Analiza surowego octanu *dl*-alfa-tokoferolu

Surowy octan *dl*-alfa-tokoferolu jest olejem o zabarwieniu od jasno żółtego do brunatnego. Przeprowadza się dwa oznaczenia.

I. Oznaczanie związków redukujących niezacetylowanych w przeliczeniu na wolny alfa-tokoferol

Około 50 mg substancji odważa się z dokładnością do 0,2 mg w kolbce stożkowej na 25 ml, rozpuszcza się w 10 ml bezwodnego etanolu i szybko miareczkuje 0,01 n roztworem siarczanu cerowego wobec 2 krople roztworu dwufenyloaminy. Równocześnie wykonuje się „ślepią próbę”.

Procentową zawartość wolnych związków redukujących w przeliczeniu na alfa-tokoferol oblicza się ze wzoru:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot N \cdot 0,2153 \cdot 100}{C} = \frac{(V - V_1) \cdot N \cdot 21,53}{C}$$

V — ilość ml 0,01 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ zużyta do zmiareczkowania próby właściwej

V_1 — ilość ml 0,01 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ zużyta do zmiareczkowania próby ślepej

N — normalność roztworu siarczanu cerowego

0,2153 — ilość gramów alfa-tokoferolu odpowiadająca 1 ml 1 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

C — odważka w gramach

Oznaczanie zawartości octanu *dl*-alfa-tokoferolu

Przygotowywanie roztworu do oznaczenia (hydroliza): Około 50 mg octanu odważonego z dokładnością do 0,2 mg rozpuszcza się w kolbce okrągłodennej z długą szyją o pojemności 20 ml w 2 ml bezwodnego etanolu, ogrzewając w razie potrzeby pod chłodnicą zwrotną (szlif).

Następnie dodaje się 10 ml mieszaniny kwasu siarkowego z bezwodnym etanolem (12 + 88 cz. obj.) i gotuje pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin. Roztwór studzi się, przelewa ilościowo do kolbki miarowej na 50 ml i dopełnia bezwodnym etanolem do kreski. Oznaczenie wykonuje się dwiema metodami: cerometryczną i fotokolorymetryczną.

II. Metoda cerometryczna. 10 ml zhydrolizowanego roztworu odmierzają się pipetą do suchej kolbki stożkowej na 25 ml, dodaje 2 krople roztworu dwufenyloaminy i szybko miareczkuje 0,01 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ do niebiesko-fioletowego zabarwienia. Następnie wykonuje się „ślepią próbę”, biorąc 10 ml bezwodnego etanolu i 2 krople wskaźnika. Zawartość procentową octanu *dl*-alfa-tokoferolu wylicza się ze wzoru:

$$X = (V - V_1) \cdot N \cdot 0,2364$$

V — ilość ml 0,01 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ zużyta do zmiareczkowania zhydrolizowanego octanu tokoferolu w przeliczeniu na 100 g substancji

V_1 — ilość ml 0,01 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ zużyta do zmiareczkowania niehydrolizowanego roztworu octanu *dl*-alfa-tokoferolu (wg danych podanych pod I) w przeliczeniu na 100 g substancji

N — normalność roztworu siarczanu cerowego

0,2364 — ilość gramów octanu *dl*-alfa-tokoferolu odpowiadająca 1 ml 1 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

III. Metoda fotokolorymetryczna. Do kolbki okrągłodennej o pojemności 15–20 ml z długą szyją ze szlifem odpipetowuje się 1 ml zhydrolizowanego roztworu. Następnie dodaje się 4 ml bezwodnego etanolu i po wymieszaniu 1 ml kwasu azotowego (c. wł. 1,4) z mikrobiurety, wlewając go kroplami ciagle mieszając. Kolbę łączy się z chłodnicą zwrotną i ogrzewa zawartość małym płomyczkiem w ciągu 3 minut od początku wrzenia, regulując dopływ gazu tak, aby roztwór wrzał bardzo słabo. Bezbarwny roztwór zabarwia się na żółto, pomarańczowo i w końcu cynobrowo-czerwono. Po ostygnięciu (po upływie pół godziny) mierzy się ekstynkcję, względnie procent zaciemnienia na fotokolorymetrze Pulfricha, używając filtru S 47 (niebieski) i kiuwety o grubości 1 cm. Drugą kiwetę napełnia się mieszaniną kwasu azotowego z bezwodnym etanolem (16,5 + 83,5 cz. obj.) ¹¹⁾. Te same oznaczenia wykonuje się biorąc: 1,5 i 2 ml roztworu zhydrolizowanego i 3,5 i 3 ml bezwodnego etanolu (w kolbce znajduje się razem 6 ml cieczy).

Wyniki pomiarów ekstynkcji umieszcza się w tabelce:

Ilość ml	Stężenie C mg/ml	Ekstynkja E	Stała $F = \frac{C}{E}$
----------	---------------------	----------------	-------------------------

U w a g a: Wartość E w tabelce jest średnią z 10 pomiarów ekstynkcji (po 5 pomiarów przy dwu różnych położeniach kiuwet). Można również odczytać na skali procent zaciemnienia, wyliczyć średnią i z tabelki odczytać wartość ekstynkcji.

Zawartość procentową octanu tokoferolu oblicza się ze wzoru:

$$X = \frac{F_w}{F_p} \cdot A\%$$

F_w — średnia wartość $F \left(\frac{C}{E} \right)$ wyliczona dla wzorca

F_p — średnia wartość $F \left(\frac{C}{E} \right)$ wyliczona z trzech pomiarów podanych w tabelce

A — procentowa zawartość octanu tokoferolu we wzorcu.

U w a g a: Wartości F w tabelce mogą się różnić między sobą maksymalnie o $\pm 2\%$. O ile różnice są wyższe należy odpowiedni pomiar powtórzyć.

Obliczenie wartości F_w . Aby wyliczyć F dla wzorca należy najpierw wykreślić krzywą. Wyżej podaną metodą przeprowadza się kilka oznaczeń (około 10) we wzorcowym octanie dl-alfa-tokoferolu, biorąc różne stężenia w zakresie od 0,1 do 0,5 mg/ml. Otrzymane wyniki pomiarów ekstynkcji umieszcza się w tabelce, a następnie wprowadza się do układu współrzędnych (oś rzędnych = E, oś odciętych = C).

Otrzymane punkty powinny wyznaczać prostą przechodzącą przez punkt zerowy układu. Średnią wartość F wylicza się z tych wartości C i E, które na wykresie leżą na tej prostej, względnie niewiele od niej odbiegają. Im więcej jest takich punktów, tj. dobrych oznaczeń, tym dokładniejsza jest wartość F_w .

U w a g a: Wartość F_w jest stała dla danych odczynników i przyrządów pomiarowych. Należy ją zawsze wyznaczać przy zmianie warunków oznaczenia.

0,2364 — ilość gramów octanu tokoferolu odpowiadająca 1 ml 1 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

C — odważka w gramach

Wynik wyliczenia porównywuje się z wynikiem oznaczenia metodą fotokolorymetryczną. Wyższy wynik otrzymany metodą cerometryczną świadczy o obecności zanieczyszczeń redukujących w postaci octanów (np. octanu trójmetylhydrochionu).

Przygotowanie odczynników specjalnych do oznaczeń

Siarczan cerowy: 0,01 n roztwór przygotowuje się przez rozcieńczenie 0,1 n roztworu około 5 n kwasem siarkowym 0,1 n roztwór przygotowuje się również w około 5 n kwasie siarkowym i nastawia na 0,1 n siarczan żelazawy wobec roztworu feroiny.

Roztwór feroiny: 0,7 g siarczany żelazawego rozpuszcza się w około 70 ml wody, dodaje 1,5 g o-fenantroliny i dopełnia wodą do 100 ml.

Roztwór dwufenyloaminy: 0,169 g dwufenyloaminy rozpuszcza się w 100 ml stęż. kwasu siarkowego.

Czysty preparat octanu dl-alfa-tokoferolu jest olejem bezbarwnym lub słabo żółtawym. Oznacza się w nim zawartość wolnego dl-alfa-tokoferolu i octanu tylko metodą cerometryczną. W przypadkach wątpliwych można dla potwierdzenia wyników przeprowadzić również oznaczenie metodą fotokolorymetryczną.

Część doświadczalna

Oznaczenie fotometryczne we wzorcowym octanie dl-alfa-tokoferolu i wykreślenie krzywej wzorcowej

Oważono 54 mg substancji, zhydrolizowano i rozcieńczono do 50 ml bezwodnym etanolem (Roztwór A).

Do oznaczenia wzięto kolejno 0,75; 1,0 itd. ml roztworu A, dopełniano bezwodnym etanolem do 5 ml i następnie wkraplano 1 ml stęż. HNO_3 (razem 6 ml cieczy). Stężenie roztworu C wyliczano ze wzoru:

$$C = \frac{54 \cdot V}{50,6} = \frac{54 \cdot V}{300} \text{ mg/ml}$$

w którym: V — ilość ml roztworu A

Wykonano po 10 pomiarów procentu zaciemnienia. ($\%D$) dziesięć roztworów o stężeniach podanych w tablicy 1 i otrzymano wyniki umieszczone w dolnej części tej tablicy.

Tablica 1

Nr roztworu	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Ilość roztworu w ml	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50	2,50	3,00
Stężenie w mg/ml	0,135	0,180	0,225	0,270	0,315	0,360	0,405	0,450	0,450	0,540

Roztwór I		Roztwór II		Roztwór III		Roztwór IV		Roztwór V		Roztwór VI		Roztwór VII	
58,0	56,0	46,0	50,0	37,0	43,0	33,2	35,0	26,0	30,5	22,0	25,0	21,0	19,0
60,0	55,5	45,0	51,0	37,5	44,0	33,2	35,5	27,0	30,0	22,5	25,0	21,5	19,0
60,0	56,0	46,0	50,0	38,0	44,0	32,0	36,0	26,5	30,5	22,5	24,5	22,0	19,0
60,0	57,0	46,0	49,0	38,0	43,0	33,0	35,0	25,5	31,0	21,5	25,2	22,0	18,5
60,0	57,0	46,5	51,0	38,0	42,5	33,0	35,0	26,0	29,0	22,5	24,8	22,0	19,2
298,0	281,5	229,5	251,0	188,5	216,5	164,4	176,5	131,0	151,0	111,0	124,5	108,5	94,7
281,5		551,0		216,5		176,5		151,0		124,5		94,7	
579,5		480,5		405,0		340,9		282,0		235,5		203,2	
%D = 57,95		%D = 48,05		%D = 40,50		%D = 34,09		%D = 28,20		%D = 23,55		%D = 20,32	

Oznaczenie fotokolorymetryczne daje sumę zawartości octanu tokoferolu i wolnego alfa-tokoferolu w przeliczeniu na octan. W celu stwierdzenia obecności zanieczyszczeń redukujących w postaci estrów należy na podstawie wyników oznaczenia metodą cerometryczną przeliczyć zawartość octanu dl-alfa-tokoferolu wraz z wolnym alfa-tokoferolem na octan wg wzoru:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot N \cdot 0,2364 \cdot 100 \cdot 50}{C \cdot 10} = \frac{(V - V_1) \cdot N \cdot 118,2}{C} \%$$

V — ilość ml 0,01 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ zużyta na zmiareczkowanie próby właściwej

V_1 — ilość ml 0,01 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ zużyta na zmiareczkowanie „próby ślepej”

N — normalność roztworu siarczany cerowego

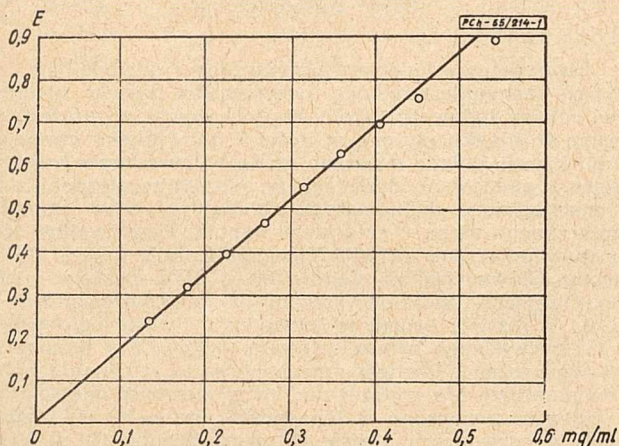
Roztwór VIII		Roztwór IX		Roztwór X	
19,2	16,2	19,0	15,9	11,5	14,0
19,0	15,8	18,2	16,0	11,5	14,0
18,5	16,0	19,5	16,0	12,0	14,0
19,0	16,0	18,5	15,5	12,2	14,0
19,0	16,0	19,0	15,5	12,0	14,0
94,7	81,0	94,2	78,9	59,2	70,0
81,0		78,9		70,0	
175,7		173,1		129,2	
%D = 17,57		%D = 17,31		%D = 12,92	

Wykres sporządzono na podstawie wyników umieszczonych w tablicy 2

Tablica 2

Ilość ml	Stężenie $C = \text{mg/ml}$	% D	Ekstyn- kcja E	$F \left(\frac{C}{E} \right)$	Odchylenie
0,75	0,135	57,95	0,2373	0,5689	0,5652 — 0,5776 = 0,0124 tj. $\pm 1,1\%$
1,00	0,180	48,05	0,3185	0,5652	
1,25	0,225	40,50	0,3930	0,5711	
1,50	0,270	34,09	0,4675	0,5776	
1,75	0,315	28,20	0,5500	0,5727	
2,00	0,360	23,55	0,6280	0,5732	
2,25	0,405	20,32	0,6925	0,5859	
2,50	0,450	17,57	0,7549	0,5961	
2,50	0,450	17,31	0,7620	0,5905	
3,00	0,540	12,92	0,8884	0,6078	

W zakresie stężeń od 0,1 do 0,4 mg/ml punkty odpowiadające na wykresie (rys. 1) pomiarom ekstynkcji leżą na prostej przecinającej punkt zerowy układu. Średnią F_w wyliczono z tabeli biorąc pod uwagę 6 pierwszych oznaczeń. Wynosi ona dla danych warunków oznaczenia $F_w = 0,5714$.



Rys. 1

W celu orientacyjnego oznaczenia bezwzględnej zawartości octanu alfa-tokoferolu w preparacie wzorcowym wykorzystano podane przez Furtera i Meyera pomiary fotometryczne 100-procentowego *dl*-alfa-tokoferolu. Wartość F (średnia z najlepszych oznaczeń) wynosi 0,48864.

$$\text{Zawartość octanu we wzorcu} = \frac{0,48864 \cdot 100}{0,57145 \cdot 0,9111} = 94\% \text{ } C_{31}H_{52}O_3$$

Oznaczenie cerometryczne octanu *dl*-alfa-tokoferolu we wzorcu

Wykonano szereg oznaczeń wg British Pharmacopoeia (1948), która opiera się na metodzie Koflera. Wyniki były niepewne z powodu niemożności dokładnego uchwycenia zakończenia miareczkowania.

Zastosowano wskaźnik o mniejszym stężeniu, przy którym przejście barwy jest wyraźne (zamiast 1 g rozpuszczono 0,169 g dwufenyloaminy w 100 ml stężonego H_2SO_4). Wprowadzono również poprawkę na zużycie siarczanu ceru na wskaźnik. Wyniki: 95,05%; 94,62%; 97,15% $C_{31}H_{52}O_3$.

W celu sprawdzenia, czy octan trójmetylohydrochinonu ma wpływ na wyniki oznaczenia kolorymetrycznego i cerometrycznego, zanalizowano mieszaninę wzorcowego octanu tokoferolu z octanem trójmetylohydrochinonu. Użyto 41 mg octanu tokoferolu + 11,5 mg octanu hydrochinonu (tj. 78,1% „wzorca”).

Wyniki: cerometrycznie — 165% substancji redukujących w przeliczeniu na octan *dl*-alfa-tokoferolu

kolorymetrycznie — 80,3% wzorcowego octanu *dl*-alfa-tokoferolu.

Wyniki powyższe potwierdzają dane z literatury, że obecność hydrochinonu nie wpływa na oznaczenie kolorymetryczne tokoferolu, oznaczenie cerometryczne natomiast obejmuje również hydrochinon.

Przykłady typowych analiz próbek surowych octanów tokoferoli otrzymanych w naszym Instytucie

I Octan tokoferolu surowy, próbka z dn. 8.12.54:

1. Substancje redukujące jako „wolny tokoferol” 12,51%
2. Octan tokoferolu + „wolny tokoferol” (cerometrycznie) 96,8 %
3. Octan tokoferolu + „wolny tokoferol” (fotometrycznie) 92,6 %

II Octan *dl*-alfa-tokoferolu surowy, próbka nr 7a z dn. 21.1.55:

1. Substancje redukujące jako „wolny tokoferol” 1,9 %
2. Octan tokoferolu + „wolny tokoferol” (cerometrycznie) 97 %
3. Octan tokoferolu + „wolny tokoferol” (fotometrycznie) 89,1 %

Z analizy wynika, że próbka pierwsza zawiera dużą ilość wolnego tokoferolu tzn., że jest niedostatecznie zacetylowana. Próbka druga zawiera zanieczyszczenia w postaci octanów (trójmetylohydrochinonu), o czym świadczy duża różnica między oznaczeniem cerometrycznym i fotokolorymetrycznym.

Octan *dl*-alfa-tokoferolu oczyszczony

Próbka nr 2

1. Substancji redukujących (w przeliczeniu na tokoferol) — nie zawiera
2. Octan tokoferolu (cerometrycznie) — 98 %
(fotometrycznie) — 95,5 %

Próbka nr 5

1. Substancji redukujących (w przeliczeniu na tokoferol) — 1,5 %
2. Octan tokoferolu (cerometrycznie) — 96,72%
(fotometrycznie) — 96,96%

U w a g a. Do obliczeń fotometrycznych przyjęto, że wzorzec zawiera 96% octanu *dl*-alfa-tokoferolu.

Otrzymano 3.IX.55

Краткое изложение

Изложен метод определения ацетата *dl*-α-токоферола и примесей в синтетическом чистом и техническом препарате по церометрическому и фотоколориметрическому методу. Фотоколориметрический метод Фуртера и Мейера применен к определению синтетического ацетата после предварительного гидролиза эфира серной кислотой. Применение кислотного гидролиза в промышленных анализах менее сложно известного щелочного омыления.

Summary

The determination of *dl*-α-tocopherol acetate and its admixtures in synthetic pure and technical product by cerometric and photocolorimetric method has been described. The photometric method of Furter and Meyer has been adapted to determine synthetic acetate previously hydrolysed with sulphuric acid. Acid hydrolysis is more simple and easier applied in industrial analyses than the saponification with alkalis.

Literatura

1. Karrer P., *Helv. Chim. Acta*, **21**, 939, 1161 (1938)
2. Smith L. I., Spillane L. J., Kolthoff J. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 447, 646 (1942)
3. Scudi J., Buhs R. J., *J. Biol. Chem.*, **146**, 1 (1942)
4. Kofler M., *Helv. Chim. Acta*, **25**, 1469 (1942); **26**, 2166 (1943); **28**, 24 (1944); **30**, 1053, 1067 (1947)
5. Emmerie A., Engel C., *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **57**, 1351 (1938); **65**, 489 (1946); *Nature*, **142**, 873 (1938)
6. Meenen H. W., *Fette Seifen*, **48**, 608 (1941)
7. Meunier B., Vinet A., *Compt. rend.*, **211**, 611 (1940)
8. Furter M., Meyer R. E., *Helv. Chim. Acta*, **22**, 240 (1939)
9. Karrer P., Reutschler H., *Helv. Chim. Acta*, **24**, 302 (1941)
10. *British Pharmacopoeia*, London 1948
11. J. Świętosławska, *Wiad. chem.*, **9**, 419 (1955)

Oznaczanie niektórych środków leczniczych metodą bromowania w bezwodnym kwasie octowym

B. Miszczuk-Łucka i H. Taborska

615.7.04:545.222:543.832

Zakład Chemii Instytutu Leków

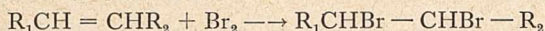
Wykorzystano metodę bromowania w bezwodnym kwasie octowym dla oznaczenia szeregu środków farmaceutycznych zarówno w czystych preparatach, jak i w tabletkach, ustalając najdogodniejsze warunki pomiaru. Zbadano szereg preparatów, jak: amid kwasu salicylowego, antypiryna, dikodid, eukodal, ftiwazid, frenantol, heroína, hydrazyd, nowokaina, parakodina, sulfaguanidyna, sulfametazyna, sulfanilamid, sulfatiazol, tymol, przy czym dla gwajakolosulfonianu potasu i fenacetyny nie udało się ustalić warunków reakcji. Metoda ta daje dobre wyniki przy zachowaniu podczas oznaczania takich warunków, jak odpowiednia temperatura i odpowiedni czas reakcji, oraz przy użyciu nadmiaru bromu. Wpływ tych parametrów zbadano doświadczalnie.

W metodach analitycznych wykorzystuje się następujące reakcje związków organicznych z bromem:

1. Reakcje podstawienia:



2. Reakcje przyłączenia:



3. Reakcje utlenienia.

Do oznaczania substancji w środowisku wodnym używa się mieszaniny bromku i bromianu potasu w roztworze kwaśnym. Wydzielony brom oznacza się metodą jodometryczną^{1, 2, 3)}. Wydzielanie bromu z mieszaniny bromku i bromianu jest reakcją egzotermiczną, dlatego wskazane jest chłodzenie roztworu dla utrzymania go w stałej temperaturze pokojowej.

Manchot⁴⁾ próbował zastąpić mieszaninę bromku i bromianu przez wodny roztwór wolnego bromu. Roztwór ten okazał się nietrwały. Zyka i Tomicek⁵⁾ użyli do oznaczeń bromometrycznych roztworu bromu w lodowatym kwasie octowym. Wybór kwasu octowego lodowatego miał następujące uzasadnienia:

- 1) roztwór okazał się trwały,
- 2) kwas octowy jest rozpuszczalnikiem dla wielu substancji organicznych.

Praca niniejsza miała na celu zastosowanie powyższej metody do oznaczania szeregu substancji stosowanych w lecznictwie, zwłaszcza takich, dla których inne metody nie dawały dobrych wyników.

Początkowe próby spotkały się z niepowodzeniem, gdyż przy użyciu handlowego czystego kwasu octowego lodowatego nie udało się otrzymać trwałego roztworu bromu. Miano jego zmniejszało się w ciągu 24 godzin o około 20%. Po kilku dniach roztwór odbarwił się całkowicie. Wobec powyższego przystąpiono do oczyszczania i odwadniania handlowego kwasu octowego lodowatego.

Hopkins i Cole⁶⁾ ustalili, że handlowy kwas octowy zawiera przede wszystkim kwas gliksalowy, który reaguje łatwo z bromem.

Orton, Edwards i King⁷⁾ oczyszczali lodowaty kwas octowy od substancji reagujących z bromem i chlorem przez destylację nad pięciotlenkiem fosforu. Przy odpowiedniej ilości P_2O_5 powstają tylko ślady bezwodnika octowego. Ilość użytego pięciotlenku fosforu wylicza się z ilości wody zawartej w kwasie, która tworzy z P_2O_5 kwas ortofosforowy.

Bousfield i Lowry⁸⁾ otrzymywali lodowaty kwas octowy o dużej czystości przez destylację z nadmanganianem potasu.

Metoda oczyszczania kwasu przez destylację z pięciotlenkiem fosforu nie dała pozytywnych wyników ze względu na dużą zawartość w nim substancji redukujących, których część przechodziła do destylatu. Kwas octowy lodowaty wolny od substancji reagujących z bromem otrzymano dopiero metodą destylacji z trójtlenkiem chromu⁹⁾. Dodatkowe odwadnienie kwasu uzyskano przez dwukrotne wymrożenie przed i po destylacji.

Po uzyskaniu trwałego roztworu bromu przystąpiono do oznaczania niektórych substancji metodą bromowania 0,1 n roztworem bromu w bezwodnym kwasie octowym.

Tomicek i Zyka⁵⁾ ustalili, że jedne substancje dają się oznaczyć ilościowo metodą bromowania w środowisku całkowicie bezwodnym, inne dopiero po dodaniu określonej ilości wody. Własności te wykorzystali oni do oznaczania substancji w mieszaninach. W niektórych przypadkach dodawali także nasyconego roztworu octanu sodu w wodzie lub w lodowatym kwasie octowym. Tomicek i Zyka ustalili wprawdzie, że czynnikami regulującymi przebieg reakcji bromowania są: czas reakcji,

ilość użytego nadmiaru bromu i temperatura, jednakże nie podali oni dokładnych warunków reakcji dla poszczególnych substancji. W pracy niniejszej stwierdzono, że dla uzyskania wyników powtarzalnych należy dla każdego preparatu ustalić dokładne warunki reakcji: nadmiar roztworu bromu, czas reakcji i temperaturę. Badając część preparatów podanych przez Zykę i Tomicką otrzymano wyniki niezgodne z podanymi. Dla tych preparatów ustalono pewne wartości zmiennych parametrów. Poza tym zbadano szereg preparatów nowych których oznaczanie innymi metodami jest dość trudne. Poniżej podano wyniki dla preparatów uzyskane w środowisku całkowicie bezwodnym. W przypadku bromowania w środowisku częściowo wodnym zostało to specjalnie zaznaczone.

Część doświadczalna

Odczynniki

1. Kwas octowy lodowaty oczyszczony i odwodniony. Przyjęto następującą metodę oczyszczania kwasu: handlowy kwas octowy lodowaty (około 96-procentowy) wymrażano, dodawano trójtlenku chromu w ilości 2 g trójtlenku chromu na 100 ml kwasu, dobrze mieszano aż do rozpuszczenia trójtlenku chromu i poddawano destylacji w aparaturze złożonej z kolby destylacyjnej, deflegmatora, chłodnicy i odbieralnika zabezpieczonego rurką z chlorkiem wapnia. Poszczególne części aparatury połączono na szlif. Pierwszą frakcję (około 5%) odrzucono. Główna frakcja stanowi 80 — 85%. Destylat wymrażano. Otrzymano kwas oczyszczony około 99,5-procentowy.

2. 0,1 n roztwór bromu w bezwodnym kwasie octowym. Do 1 l bezwodnego kwasu octowego dodano 8 g bromu i dobrze wymieszano. Roztwór przechowywano w ciemnej butelce w temperaturze nie wyższej niż 20° w ciemnym miejscu. Miano roztworu oznaczono w ten sposób, że do 10 ml roztworu bromu w bezwodnym kwasie octowym dodano 10 ml 10-procentowego wodnego roztworu jodku potasu i dobrze mieszało. Wydzielony jod odmiareczkowano natychmiast 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodu. Przy końcu miareczkowania dodano roztworu skrobi jako wskaźnika.

Przebieg miareczkowania

Dokładnie odważoną ilość (0,05 do 0,2 g) preparatu wsypano do kolby stożkowej ze szlifem i rozpuszczono w 10 — 30 ml bezwodnego kwasu octowego. Jeżeli preparat zawierał ponad 1% wilgoci suszono go przed oznaczeniem.

Następnie dodano z biurety przy stałym mieszanii obliczoną ilość roztworu bromu wraz z koniecznym nadmiarem. Kolbę zamknięto szczelnie i pozostawiono w ciemnym miejscu, utrzymując stałą temperaturę 18 — 20°. Czas przebiegu reakcji zależy od rodzaju substancji (10 — 60 minut). Następnie dodano 10 ml 10-procentowego wodnego roztworu jodku potasu, silnie mieszało i wydzielony jod odmiareczkowano natychmiast 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodu aż do odbarwienia.

Pod koniec miareczkowania dodano wodnego roztworu skrobi jako wskaźnika. Ilość ml użytego 0,1 n roztworu bromu mnożono przez odpowiedni równoważnik, podany dla każdej substancji w załączonej tabelce.

Amid kwasu salicylowego

Cieężar cząst. 137,13

0,1 — 0,15 g w 10 ml

Na 1 cząsteczkę salicylamidu zużywa się 1 cząsteczkę Br_2 . W preparacie tym wynik reakcji zależy w dużym stopniu od użytego nadmiaru bromu. Zachowując stały czas reakcji 30 minut uzyskano zależnie od nadmiaru bromu wyniki podane w tabelicy 1.

Ustalono następujące optymalne warunki reakcji: nadmiar roztworu bromu 60%, czas reakcji 30 minut. 1 ml 0,1 n roztworu Br_2 odpowiada 0,0068565 g amidu kwasu salicylowego.

Tablica 1

Odważka w g	Nadmiar Br ₂ w %	Uzyskano	
		w g	w %
0,0921	100	0,0958	104,01
0,1154	75	0,1174	101,7
0,1062	60	0,1061	99,9
0,1009	60	0,1006	99,7
0,0975	60	0,0972	99,7
0,0992	60	0,0995	100,2
0,1104	50	0,1072	97,1

Antypiryna

Ciężar cząst. 188,22
Na 1 cząsteczkę antypiryny zużywa się 1 cząsteczkę Br₂.
Ustalono warunki reakcji: nadmiar bromu 40%, czas reakcji 15 minut. 1 ml 0,1 n roztworu Br₂ odpowiada 0,009411 g antypiryny (tablica2).

Tablica 2

Odważka w g	Uzyskano	
	w g	w %
0,1070	0,1066	99,6
0,0826	0,0827	100,08
0,1007	0,1002	99,5
0,1025	0,1018	99,4

Tymol

Ciężar cząst. 150,21
Na jedną cząsteczkę tymolu zużywa się 2 cząsteczki Br₂.
Optymalne warunki reakcji: nadmiar bromu 40%, czas reakcji 40 minut. 1 ml 0,1 n roztworu bromu odpowiada 0,003725 g tymolu (tablica 3).

Tablica 3

Odważka w g	Nadmiar Br ₂ w %	Czas w min.	Znaleziono	
			w g	w %
0,0975	60	40	0,0988	101,3
0,1017	40	40	0,1013	99,62
0,1012	40	40	0,1009	99,97
0,0960	40	40	0,0957	99,7
0,0970	40	40	0,0965	99,5
0,1052	40	40	0,1045	99,4
0,0960	25	40	0,0936	97,4

W tych samych warunkach jak tymol oznaczono również mieszaninę tymolu i kwasu benzoesowego. Ponieważ kwas benzoesowy wpływa nieco na podwyższenie wyników, należy wykonać równocześnie ślepą próbę z identyczną ilością kwasu benzoesowego. Próbowano też oznaczać tą metodą tymol w benzotymolu.

Jednakże zawartość tymolu w benzotymolu jest za mała (0,3%). Do oznaczania należałoby wziąć minimum 3,5 g benzotymolu, co jest utrudnione ze względu na ograniczoną rozpuszczalność kwasu benzoesowego.

Nowokaina

Ciężar cząst. 272,77
Na 1 cząsteczkę nowokainy zużywa się 2 cząsteczki Br₂.
Ustalono warunki: nadmiar bromu 50%, czas reakcji 30 minut. 1 ml 0,1 n roztworu Br₂ odpowiada 0,006819 g nowokainy (tablica 4).

Metodą spektrofotometryczną uzyskano 98,8%.
Bromowanie nowokainy przebiega również ilościowo w środowisku częściowo wodnym (1 : 1). Uzyskano wyniki nieco wyższe (99,61 — 100,6%). Pozwala to na zastosowanie do oznaczania chlorowodoru nowokainy w roztworze wodnym w ampulkach. Odmierzono taką ilość płynu ampulkowego, aby zawierała 0,1 g chlorowodoru nowokainy. Ilość wody nie przekraczała 10 ml.

Tablica 4

Odważka w g	Nadmiar Br ₂ w %	Czas w min.	Znaleziono	
			w g	w %
0,1069	25	30	0,1003	93,82
0,1212	50	20	0,1177	97,11
0,1163	50	30	0,1147	98,62
0,1037	50	30	0,1020	98,21
0,1291	50	30	0,1274	98,66

Metoda ta nie nadaje się do oznaczania nowokainy w roztworze wodnym z adrenalina. Otrzymane wyniki są wyższe ze względu na obecność siarczynów.

Parakodina (winian dwuhydrokodeiny)

Ciężar. cząst. 451,46
Na 1 cząsteczkę parakodiny zużywa się 1 cząsteczkę Br₂.
W preparacie zależność wyników reakcji od nadmiaru bromu jest niewielka. Podobne wyniki uzyskano przy nadmiarze od 100 do 300%. Przy mniejszych odważkach, ze względu na duży równoważnik, brano raczej większy nadmiar roztworu Br₂. Do oznaczeń można używać substancji wysuszonej lub wilgotnej z tym, że przelicza się zawsze na substancję wysuszoną.

Ustalono optymalne warunki: nadmiar bromu 100 — 200%, czas 30 minut. 1 ml 0,1 n roztworu Br₂ odpowiada 0,02257 g winianu parakodiny. Wyniki podano w tablicy 5.

Tablica 5

Odważka w g sułst. wys.	Nadmiar Br ₂ w %	Czas w min.	Tempe- ratura w °C	Znaleziono	
				w g	w %
0,0666	300	30	18—20	0,0648	97,3
0,0655	300	30	18—20	0,0639	97,5
0,0709	300	30	18—20	0,0693	97,7
0,0701	300	30	18—20	0,0686	97,9
0,0701	100	30	18—20	0,0684	97,6
0,0717	100	30	18—20	0,0698	97,3
0,0683	300	30	23	0,0700	102,4
0,0696	200	30	23	0,0718	103,1

Dla tego preparatu znaleziono metodą miareczkowania kwasem nadchlorowym 97,2%.

Dikodid (winian dwuhydrokodeinonu)
Ciężar cząst. uwodn. 494,48, ciężar cząst. bezwod. 449,44; 0,1 — 0,2 g w 10 ml

Na 1 cząsteczkę dikodidu zużywa się 1 cząsteczkę Br₂.
Stwierdzono, że reakcja przebiega bardzo szybko. Stosując nadmiar bromu od 50 do 300% i czas od 10 do 30 minut uzyskano wyniki około 110%. Zachowując bardzo dokładnie czas 7 minut przy nadmiarze 50% można by uzyskać wyniki poniżej 100%. 1 ml 0,1 n roztworu Br₂ odpowiadałby 0,02474 g uwodnionego winianu dwuhydrokodeinonu (równoważnik teoretyczny). Wyniki podano w tablicy 6.

Tablica 6

Odważka w g	Nadmiar Br ₂ w %	Czas w min.	Znaleziono	
			w g	w %
0,2286	50	30	0,2553	111,7
0,1457	50	10	0,1486	102,0
0,1543	50	5	0,1477	95,7

Ustalono następujące warunki oznaczania dikodidu: nadmiar bromu 100 — 300%, czas reakcji 10 — 30 minut. Przy mniejszej odważce dawano większy nadmiar bromu ze względu na duży równoważnik. Używano do oznaczeń substancję uwodnioną. 1 ml 0,1 n roztworu Br₂ odpowiada 0,02247 g uwodnionego winianu dwuhydrokodeinonu (równoważnik empiryczny). Wyniki podano w tablicy 7.

Tablica 7

Odważka w g	Nadmiar Br ₂ w %	Czas w min.	Znaleziono	
			w g	w %
0,0940	300	30	0,0935	99,5
0,0967	300	30	0,0965	99,9
0,1713	50	10	0,1716	100,2

Eukodal (chlorowodorek dwuhydroksykodeinonu)
Ciężar cząst. uwodn. 405,869; ciężar cząst. bezwodn. 357,821;
0,1 — 0,2 g w 25 ml
1 cząsteczka eukodalu reaguje z 1 cząsteczką Br₂. W preparacie tym wynik reakcji zależy w znacznym stopniu zarówno od nadmiaru bromu jak i od czasu reakcji (tablica 8).

Tablica 8

Odważka w g	Nadmiar Br ₂ w %	Czas w min.	Znaleziono	
			w g	w %
0,0781	100	30	0,0837	106,5
0,1816	75	25	0,1930	106,2
0,1664	60	25	0,1651	99,2
0,1736	50	20	0,1639	94,4

Ustalono następujące warunki reakcji: nadmiar bromu 60%, czas reakcji 25 minut. 1 ml 0,1 n roztworu Br₂ odpowiada 0,02029 g eukodalu.

Heroína (chlorowodorek dwuacetylmorfiny)
Ciężar cząst. uwod. 423,883; ciężar cząst. bezwod. 405,867;
0,15 — 0,2 g w 10 ml

Na 1 cząsteczkę heroiny zużywa się 1 cząsteczkę Br₂. Zależność wyniku reakcji od nadmiaru bromu i czasu reakcji podano w tablicy 9.

Tablica 9

Odważka w g	Nadmiar Br ₂ w %	Czas w min.	Znaleziono	
			w g	w %
0,1917	75	30	0,1806	94,2
0,2005	75	30	0,1860	92,7
0,2009	90	30	0,1899	94,5
0,1905	90	30	0,1844	96,8
0,2036	90	30	0,1950	95,8
0,1944	90	45	0,1941	99,9

Optymalne warunki reakcji: nadmiar bromu 90%, czas reakcji 45 minut. 1 ml 0,1 n roztworu Br₂ odpowiada 0,021194 g heroiny.

Sulfanilamid

Ciężar cząst. 172,20 0,05 — 0,1 g w 15 ml

1 cząsteczka sulfanilamidu reaguje z dwiema cząsteczkami Br₂. Ustalono optymalne warunki: nadmiar bromu 50%, czas reakcji 30 minut. 1 ml 0,1 n roztworu Br₂ odpowiada 0,004305 g sulfanilamidu (tablica 10).

Tablica 10

Odważka w g	Nadmiar Br ₂ w %	Czas w min.	Znaleziono	
			w g	w %
0,1032	100	30	0,1042	100,9
0,0622	50	30	0,0617	99,2
0,0631	50	30	0,0632	100,1
0,0621	50	30	0,0618	99,5
0,0624	30	30	0,0570	94,6

Metodą dwuazowania znaleziono dla tego preparatu 99,8%.

Sulfatiazol

Ciężar cząst. 255,3 0,05 — 0,1 g w 20 ml

Na 1 cząsteczkę sulfatiazolu zużywa się 3 cząsteczki Br₂. Optymalne warunki reakcji: nadmiar bromu 100%, czas reakcji 30 minut. 1 ml 0,1 n roztworu Br₂ odpowiada 0,004255 g sulfatiazolu.

Tablica 11

Odważka w g	Nadmiar Br ₂ w %	Czas w min.	Znaleziono	
			w g	w %
0,0737	100	30	0,0735	99,72
0,0751	100	30	0,0742	98,8
0,0850	100	30	0,0841	98,9
0,0867	100	30	0,0856	98,7

Metodą dwuazowania znaleziono 100,03%.

Sulfametazyna

Ciężar cząst. 278,33 0,07 — 0,15 g w 10 ml

Na 1 cząsteczkę sulfametazyny zużywa się 2 cząsteczki Br₂. Ustalono następujące warunki reakcji: nadmiar bromu 60—70%, czas reakcji 30 minut. 1 ml 0,1 n roztworu Br₂ odpowiada 0,006958 g sulfametazyny.

Tablica 12

Odważka w g	Znaleziono	
	w g	w %
0,0758	0,0757	99,9
0,0739	0,0736	99,7
0,0622	0,0619	99,6

Metodą dwuazowania znaleziono 100,2%.

Sulfaguanidyna

Ciężar cząst. 232,26 0,07 — 0,15 g w 10 ml

Ze względu na dużą zawartość wilgoci używano do oznaczenia substancji wysuszonej. 1 cząsteczka sulfaguanidyny reaguje z dwiema cząsteczkami Br₂. Ustalono następujące warunki reakcji: nadmiar bromu 75%, czas reakcji 30 minut. 1 ml 0,1 n roztworu Br₂ odpowiada 0,005805 g sulfaguanidyny (tablica 13).

Tablica 13

Odważka w g	Znaleziono	
	w g	w %
0,0714	0,0711	99,5
0,0681	0,0680	99,9
0,0694	0,0691	99,5

Metodą dwuazowania znaleziono 100,7%.

Hydrazyd kwasu izonikotynowego

Ciężar cząst. 137,14 0,05 — 0,1 g w 10 ml

Na cząsteczkę hydrazynu zużywa się 1 cząsteczkę Br₂. Ustalono warunki reakcji: nadmiar bromu 200%, czas reakcji 30 minut. 1 ml 0,1 n roztworu Br₂ odpowiada 0,006857 g hydrazynu kwasu izonikotynowego (tablica 14).

Tablica 14

Odważka w g	Znaleziono	
	w g	w %
0,0724	0,0718	99,1
0,0549	0,0546	99,45
0,0716	0,0715	99,8

Metodą miareczkowania kwasem nadchlorowym znaleziono 98,69%, metodą bromowania w wodzie znaleziono 99,09%. Przy mniejszym nadmiarze bromu (150%) otrzymano zawartość mniejszą — około 92%. Stosując większy nadmiar bromu (250%) otrzymano wyniki ponad 100%. Próbowano również

Fenacetyna

Ciężar cząst. 179,21

W środowisku bezwodnym bromowanie nie przebiega ilościowo. W środowisku częściowo wodnym (1 : 1) nie udało się ustalić odpowiednich warunków reakcji (tablica 17).

Dalsze zwiększenie nadmiaru bromu i czasu reakcji nie dało lepszych wyników. Próbowano oznaczać fenacetynę rozpuszczając ją w mieszaninie kwasu octowego bezwodnego i nasyconego roztworu wodnego octanu sodu (1 : 1). Wyniki nie były powtarzalne.

Metodę powyższą wykorzystano do oznaczania niektórych preparatów w tabletkach, zachowując ściśle te same warunki reakcji co dla substancji czystych (tablica 18).

Obecność skrobi i talku w masie tabletkowej nie wpływa na wyniki oznaczania.

Opierając się na powyższych wynikach można stwierdzić, że bromometria w środowisku kwasu octowego bezwodnego jest metodą umowną i może dać w pewnych warunkach wynik zadowalający, o ile będzie się przestrzegać ściśle ustalonych parametrów: nadmiaru i stężenia bromu, czasu reakcji, temperatury.

Niezgodność otrzymanych wyników z wynikami podanymi przez innych autorów można tłumaczyć przez niezbyt ściśle określenie przez nich warunków przeprowadzania reakcji (czas, stężenie i ilość dodanego bromu). Ogólne zestawienie warunków bromowania w bezwodnym kwasie octowym podano w tablicy 19.

Otrzymano 6.VII.55

Краткое изложение

Использован метод бромирования в безводной уксусной кислоте для определения ряда фармацевтических средств в чистых препаратах и также в таблетках, причем установлены наиболее подходящие условия измерения. Исследован ряд препаратов, как: амид салициловой кислоты, антипирин, дикодид зукодаль, фтивазид, френантол, ге-

роин, новокаин, парокodin, сульфатуанидин, сульфаметазин, сульфаниламид, сульфатиазол, тимол. Не установлены условия реакции для тиокола и фенацетина. По этому методу получаются хорошие результаты при соблюдении соответственной температуры, соответственного времени реакции и употреблении излишка брома. Влияние этих параметров исследовано экспериментальным образом.

Summary

The method of brominating in anhydrous acetic acid has been applied for determining some pharmaceuticals in pure products as well as in tablets, establishing the best conditions of measurement. A series of products has been investigated, including: amide of salicylic acid, antipyrin, dicodid, eucodal, ftiwazid, frenantol, heroin, hydrazide of isonicotinic acid, novocaine, paracodine, sulphaguanidine, sulphamethasine, sulphamylamide, sulphathiazole, and thymol. For potassium guaiacol sulphate and for phenacetin it was not possible to establish the conditions of reaction. The results obtained by the method are good when such conditions of reaction, as appropriate temperature and appropriate time, are kept and the excess of bromine is used. The influence of these parameters has been studied experimentally.

Literatura

1. J. K. Jarvinen, *Z. anal. Chem.*, **73**, 446 (1928)
2. A. R. Day, W. T. Taggart, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 543 (1928)
3. A. W. Francis, J. Hill *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2498 (1924)
4. W. Manchot, F. Oberhauser, *Z. anorg. Chem.*, **40**, 138 (1924)
5. O. Tomiček, J. Zýka, *Cas. ces. lekarn. ved. pril.*, **62**, 49 (1949)
6. F. G. Hopkins i S. W. Cole, *Proc. Roy. Soc.*, **68**, 21 (1901)
7. K. J. P. Orton, M. G. Edwards, H. King, *J. Chem. Soc.*, **99**, 1178 (1911)
8. W. R. Bousfield, T. M. Lowry, *J. Chem. Soc.*, **99**, 1435 (1911)
9. K. J. Orton, A. E. Bradfield, *J. Chem. Soc.*, **125**, 960 (1924)

Kulometryczne oznaczanie pantokainy za pomocą elektrochemicznego utleniania bromem

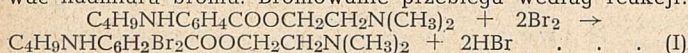
K. Kalinowski

615.781:545.37

Zakład Chemii Farmaceutycznej Ak. Med. w Łodzi

Przeprowadzono mikrooznaczanie pantokainy metodą kulometryczną za pomocą elektrochemicznego utleniania bromem używając nadmiaru bromu. Stosowano zamknięte naczynko pomiarowe z mieszadłem elektromagnetycznym oraz specjalnego rodzaju prostą platynową katodę w układzie generacyjnym. Nadmiar bromu oznaczano za pomocą mikroamperomierza stosując dwie platynowe elektrody wskaźnikowe.

Oznaczanie ilościowe pantokainy czyli tetrakainy lub pontokainy (chlorowodorku p-n-butyloaminobenzoetanu dwumetyloaminoetylowego) można przeprowadzać różnymi metodami. W ostatnich latach przeprowadzono np. oznaczenie spektrofotometryczne¹⁾, fotonefelometryczne²⁾ lub przy pomocy wymieniaczy jonowych³⁾, jednakże najczęściej oznacza się ją bromometrycznie⁴⁾. Stosując tę ostatnią metodę trzeba używać nadmiaru bromu. Bromowanie przebiega według reakcji:



W pracy tej przeprowadzono oznaczenia pantokainy bromem metodą kulometryczną^{5, 6)}.

Część doświadczalna

Aparatura i odczynniki

Oznaczanie przeprowadzano na aparaturze wykonanej we własnym zakresie w oparciu o schematy podane w literaturze^{7, 8)}.

Aparaturę przedstawiono schematycznie na rys. 1. Składa się ona z obwodu wskaźnikowego polaryzacyjnego o dwóch elektrodach platynowych gładkich oprawionych w szkło w ten sposób, że powierzchnia czynna wynosi 3 i 1,5 cm². Stosowano mikroamperomierz Laboratorium Felszerelések Gyara, typ 532/90 o skali 1 — 100. Napięcie między elektrodami wynosiło 0,3 V.

Do wytwarzania bromu służy obwód generacyjny. Elektrody w obwodzie tym zrobione są z gładkiego drutu platynowego. Katoda tkwi w rurce szklanej, której jeden koniec kapilarny styka się z roztworem badanym, a drugi wychodzi na zewnątrz naczynka elektrolitycznego, anoda zaś oprawiona jest w szkło. Gęstość prądu na anodzie wynosi 4 mA/cm², przepływ prądu — 5,7 mA. Jako źródło prądu służyła bateria anodowa 120 V. Natężenie prądu było odczytywane co kilka sekund.

Szklane naczynko pomiarowe czyli elektrolityczne, w którym tkwiły elektrody układu wskaźnikowego oraz generacyjnego, posiadało średnicę 45 mm i wysokość 120 mm; zaopatrzone ono było w odpływ zamykany kurkiem szklanym. Górna część naczynka była zamknięta zwykłym korkiem parafinowanym, który był przez dłuższy czas bromowany. Roztwór wprowadzano przez rurkę szklaną zamykaną kurkiem szklanym. Gaz mógł uchodzić z naczynka przez szklaną U-rurkę zamykaną kurkiem szklanym.

W naczynku pomiarowym ciecz mieszano mieszadłem elektromagnetycznym poruszającym przez specjalny obwód zegarowy zapewniający mu stałość ruchów. Mieszadło wykonywało 85 wahań na minutę. Szybkość i jakość tych ruchów okazała się dostateczna dla odpowiedniego wymieszania cieczy. Obwód dla poruszania mieszadła elektromagnetycznego składa się z przerywacza elektromagnetycznego W_a , elektromagnesu E_m , mieszadła szklanego M , w który wtopiono pręt żelazny oraz z amperomierza A i wyłącznika. Prąd czerpano z akumulatora 2-woltowego.

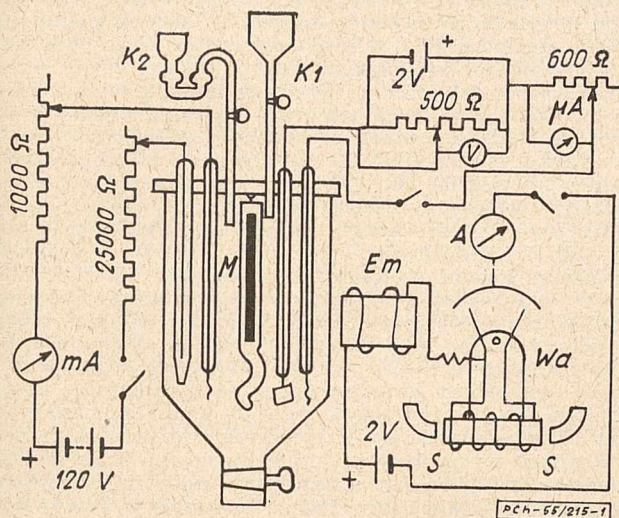
W naczynku pomiarowym znajduje się 30% roztwór KBr oraz 15% roztwór H₂SO₄. Ogólna ilość roztworu wynosiła 30 ml. Dokładnie odważoną ilość badanej substancji (0,1—0,2 g) rozpuszczano w wodzie w kolbie miarowej na 500 ml. Roztwór badany pobierano pipetą kalibrowaną 5 ml. Do przepłukiwań i rozcieńczeń używano wody destylowanej.

Metoda pomiarów

Do naczynka pomiarowego wlewano roztwory przez rurkę K_1 , przy czym w drugiej rurce (K_2) kurek szklany był otwarty. Najpierw wlewano 10 ml 30% roztworu KBr, następnie 10 ml 15% roztworu H₂SO₄. Po wleciu tych roztworów dodawano przy tzw. „ślepej próbie” 10 ml wody, natomiast przy

oznaczeniu z badaną substancją dodawano 5 ml badanego roztworu i popłukiwano 5 ml wody.

Po wlewni roztworów zamykano rurki szklane i puszczano w ruch mieszadło przez włączenie odpowiedniego obwodu. Następnie włączano układ wskaźnikowy i po odczekaniu kil-



Rys. 1. Schemat aparatury

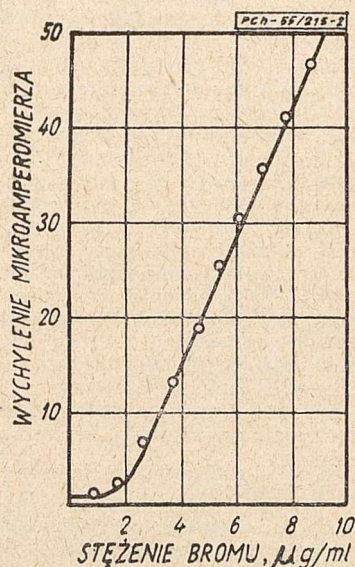
ku minut, dla ustalenia się w nim prądu, podłączano wreszcie układ generacyjny, przy czym ten ostatni włączano jednocześnie z dokładnym i wycechowanym stoperem. Przepływ prądu kontrolowano za pomocą wycechowanego miliamperomierza o skali 1 — 10 mA.

Badania przeprowadzono najpierw z roztworem bez badanej substancji, czyli przeprowadzano tzw. „ślepe próby”. Następnie zaś, po opróżnieniu naczynka pomiarowego i wlewni świeżego roztworu KBr i H_2SO_4 oraz roztworu badanego, przeprowadzano oznaczenie stosując nadmiar bromu.

Pomiary były przeprowadzane przy osłoniętym naczynku pomiarowym oraz w temperaturze około 18°.

Wyniki pomiarów

Celem stwierdzenia zależności między stężeniem bromu, wydzielonego elektrolitycznie z roztworu KBr, a natężeniem prądu w obwodzie wskaźnikowym przeprowadzono szereg oznaczeń



Rys. 2

tzw. „ślepych prób”. Ilość wydzielonego bromu obliczono na podstawie prawa Faradaya. Jedna miliamperosekunda wydzielą 0,0008282 mg bromu.

Zależność między stężeniem bromu, podanym w mikrogramach (μg) na ml, a wychYLENIE mikroamperomierza przedstawiono na wykresie na rys. 2.

Do oznaczeń pantokainy wzięto preparat firmy Bayer. Preparat ten sprawdzono na tożsamość i zanieczyszczenia oraz oznaczono ilościowo metodą bromometryczną. Po oczyszczeniu i wysuszeniu preparat wykazał 99,8% pantokainy.

Przy oznaczeniach z substancją badaną stosowano brom otrzymany elektrolitycznie, przy czym stosowano ten brom w nadmiarze. Elektrolizowano zatem aż do trwałego wychylenia mikroamperomierza. Następnie, po ustaleniu się równowagi, nadmiar bromu obliczony na podstawie „ślepych prób” (wykres na rys. 2) odliczano od ogólnej ilości bromu wydzielonego podczas elektrolizy.

Procentową zawartość badanej substancji wyliczano z następującego wzoru:

$$\% = \frac{(t_1 - t_2) \cdot b \cdot 0,0752 \cdot 100}{965 \cdot a}$$

w którym:

t_1 — czas całkowitej elektrolizy w sekundach

t_2 — czas obliczony ze „ślepych prób” w sekundach

b — natężenie prądu elektrolizującego w miliamperach

a — odważona ilość substancji w gramach rozpuszczona w kolbie miarowej na 500 ml

0,0752 — współczynnik wyrażający równoważnik chemiczny pantokainy obliczony na podstawie równania chemicznego (I) i podzielony przez 1000, gdyż odnosi się do natężenia prądu w miliamperach

965 — stała Faradaya podzielona przez 100, gdyż ilość substancji brana do prób wynosi 1/100 ilości odważonej (a).

Ponieważ we wzorze tym występują dwa współczynniki liczbowe, można podzielić jeden z nich przez drugi i otrzymać wzór skrócony:

$$\% = \frac{(t_1 - t_2) \cdot b \cdot 0,00779}{a}$$

Wyniki oznaczeń kulometrycznych pantokainy zebrano w tabeli.

Otrzymano 30.IV.55

Tabela

Ilość substancji pobranej do badania	Czas elektrolizowania ($t_1 - t_2$) w sek.	Ilość znaleziona w g	%	$\Delta\%$
0,001503	338	0,001498	99,8	— 0,2
0,001981	444	0,001975	99,6	— 0,4
0,001232	277,1	0,001231	99,9	— 0,1
0,001734	389	0,001729	99,6	— 0,4
0,001628	364	0,001621	99,4	— 0,6
0,001012	228,6	0,001014	100,3	+ 0,3

Краткое изложение

Проведено микроопределение пантокаина по кулометрическому методу при помощи электрохимического окисления бромом, причем в этом случае применялся его избыток. Для этой цели использован небольшой закрытый измерительный сосудик с электромагнитной мешалкой и специальный несложный катодный генераторный электрод. Излишек брома определялся микроамперометром с применением двух платиновых индикаторных электродов.

Summary

A micro-determining of pantocaine by coulometric titration with bromine, obtained electrochemically, has been carried out. An excess of bromine has been used. A closed measurement cell with electromagnetic stirrer and a special simple generator platinum cathode have been used. Excess of bromine has been determined with a microammeter using two platinum indicator electrodes.

Literatura

1. R. J. Ellin, A. A. Kondritzer, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **41**, 71 (1952)
2. E. E. Vonesch, O. A. Guagnini, *Rev. farm.*, **94**, 104 (1952)
3. A. Jindra, J. Rentz, *J. Pharm. Pharmacol.*, **4**, 645 (1952)
4. G. C. Zanetti, *Atti. Accad. Sci., Ferrara*, **2**, 4 (1948 — 1949)
5. L. Szebelledy, Z. Somogyi, *Z. anal. Chem.*, **112**, 385, 391, 400 (1938)
6. S. Zachariewskij, *Woprosy pitania*, (1938), nr 7, 4, 180
7. J. J. Lingane, *Anal. Chem.*, **26**, 622 (1954)
8. F. A. Leisey, *Anal. Chem.*, **26**, 1607 (1954)

Kronika zagraniczna

Pirometr oparty na podczerwieni

Nowy pirometr oparty na zasadzie określania emisji promieni podczerwonych stanowi przyrząd do pomiaru temperatury z odległości. Główną jego zaletą jest to, że w przeciwieństwie do termometrów i termopar nie wymaga bezpośredniego zetknięcia z ciałem, którego temperatura jest mierzona. Ma to specjalne znaczenie przy pomiarze temperatur ciał będących w ruchu, trudnodostępnych, a także substancji korodujących lub promieniotwórczych. Wprawdzie można odczytywać temperaturę z odległości za pomocą pirometrów optycznych, wymagają one jednak zasadniczo, aby ciało, którego temperaturę mierzymy, było rozżarzone. Normalne zresztą pirometry o soczewkach szklanych nadają się do pomiaru temperatur niewiele niższych od 425°C. Dla nowego natomiast pirometru optymalnym zakresem działania są temperatury od -100° do +500°C. Jakkolwiek przy właściwej regulacji wzmocnienia pirometrami tymi można podobno mierzyć temperatury rzędu 1500°C i wyższe, na ogół jednak ten górny zakres temperatur jest raczej domeną pirometrów optycznych. Zasada opisywanego pirometru opiera się na tym, że intensywność promieniowania podczerwonego każdego ciała jest funkcją jego temperatury. Dzięki precyzyjnej konstrukcji przyrząd ten odznacza się wysokim stopniem czułości na promieniowanie podczerwone. Dla wychylenia igły na skali wystarczy szybkie przesunięcie ręki przed przyrządem, który umocowany na trójnogu wygląda jak duży aparat fotograficzny. Nadaje się on do pomiaru różnic temperatury rzędu 0,04°C przy dziesięciokrotnym odczycie w ciągu sekundy. Pozwala na pomiar różnicy temperatur rzędu 0,1°C z odległości około 915 m. Zasadniczą część przyrządu stanowi wrażliwa na temperaturę płyteczka (półprzewodnik) z tlenków magnezu, niklu i kobaltu. W porównaniu z pozostałą aparaturą (jak urządzenia rejestrujące, zasilające) wymiary płyteczki są fantastycznie małe: grubość 10 mikronów, długość i szerokość około 1mm. Przewody platynowe doprowadzone do płyteczki są tak cienkie, że można nimi operować tylko pod bardzo silnym mikroskopem. Pod wpływem promieni podczerwonych płyteczka nagrzewa się, co powoduje zmniejszenie jej oporu i spadek istniejącego w niej napięcia. Zmiany mikrowoltażu są wzmacnianie i chwyte przez przyrząd rejestrujący. Na podstawie krzywej falistej rejestrowanej przez przyrząd można określić temperaturę, o ile znana jest emisyjność podczerwieni ciała, którego temperaturę mierzymy. Absolutnie dokładne określenie „poziomu promieniowania” (radiation level) ciała badanego, a więc dokładne wyliczenie jego temperatury możliwe jest dzięki temu, że detektor promieni podczerwonych porównywuje w sposób ciągły promieniowanie ciała badanego z promieniowaniem wewnętrznego standardu — ciała czarnego o znanym „poziomie promieniowania”. Ponieważ promieniowania uboczne mogą prowadzić do poważnych rozbieżności w pomiarach, należy czuwać nad tym, aby na płyteczkę padały tylko promienie z ciała badanego. W tym celu stosuje się bardzo ostry kąt padania promieni (0,5—1,0°), aby wiązka dochodząca do płyteczki była możliwie wąska. W normalnym wyposażeniu aparatu przewidziane są filtry do eliminowania promieni widzialnych. Wg zdania konstruktorów nowego pirometru może on znaleźć zastosowanie tam, gdzie stosowanie termometru czy termopary jest niemożliwe. Przy pomocy tego przyrządu przeprowadzano pomiary temperatury papieru w momencie przechodzenia przez prasę drukarską (chodziło o temperaturę schnięcia farby drukarskiej). Stosowano ten pirometr eksperymentalnie do pomiaru temperatury łożysk i bębnow obrotowych, do wykrywania lokalnych przegrzań w łożyskach pociągów podczas biegu, a także do kontroli temperatury elementów grzejnych podczas wytwarzania próżni w kosztownych nadawczych lampach radiowych. Można też stosować ten przyrząd przy badaniu stopnia rozgrzewania się narzędzi tnących podczas pracy, do czego oczywiście nie nadają się ani termometr ani termopara; zresztą nowy pirometr reaguje na zmianę temperatury w ciągu ułamków sekundy, termopara natomiast wymaga na to 1—2 sekund, a termometr — jeszcze dłuższego czasu. Z prób interesujących specjalnie przemysł chemiczny przeprowadzono doświadczenia dla zlokalizowania gorących miejsc na zewnętrznej powierzchni katalitycznej wież do krakowania. Określano również położenie miejsc gorących w piecach, bębnach do prażenia i innych aparatach przemysłowych. W przemyśle tworzyw sztucznych stosowano pirometr do pomiaru temperatury błon otrzymywanych w szybkim procesie fabrykacyjnym. W przemyśle

gumowym nie przeprowadzono dotychczas prób. W miarę postępu automatyzacji procesów produkcyjnych przewidziany jest wzrost zastosowań dla nowego pirometru.

Mendelewium

Grono pracowników naukowych Uniwersytetu Kalifornijskiego otrzymało w ostatnich czasach 17 atomów pierwiastka o liczbie atomowej 101 i liczbie masowej 256 przez bombardowanie arsenu (33) cząsteczkami alfa o wielkiej energii (przyspieszonymi w cyklotronie). Okres półtrwania (połowicznego rozpadu) tego pierwiastka jest rzędu godziny. Własności chemiczne są zgodnie z przewidywaniami Seaborga zbliżone do tulu o liczbie atomowej 69. Pierwiastek nazwano mendelewium i nadano mu symbol Mv. Osobliwy mechanizm rozpadu tego pierwiastka, którego jądro jest tak nietrwałe, że dzieli się spontanicznie na dwie prawie równe części, nie rokuje wielkich nadziei na możliwość uchwycenia nowego neutronu dla otrzymania izomeru o liczbie atomowej 101 i liczbie masowej 257. Wg Seaborga szereg aktywatorów będzie kompletny z chwilą otrzymania pierwiastka 103, pierwiastek zaś 104 będzie miał własności analogiczne do cykonu i hafnu. Wydaje się, że trudności przy przejściu do pierwiastków o wyższych liczbach atomowych, powodowane przez spontaniczny podział jądra, uda się przezwyciężyć. Przecież przez bombardowanie uranu (92) przyspieszonymi w cyklotronie jądrami azotu udało się otrzymać pierwiastek o liczbie atomowej 99 (einsteinium o symbolu E). W ten sam sposób przez działanie przyspieszonych jonów tlenowych otrzymano pierwiastek o liczbie atomowej 100 (fermium o symbolu Fm). W zasadzie pierwiastek 102 można by otrzymać bombardując pluton (94) tlenem (8), a pierwiastek 104 przez bombardowanie kiuru (96) również tlenem. Możliwe jest, że dla charakterystyki tych dwóch ostatnich pierwiastków metody chemiczne okażą się zbyt powolne. Będziemy jednak przecież dysponować metodami fizycznymi opartymi na własnościach jądrowych i pozajądrowych dla uchwycenia nagłych zmian, które spodziewamy się napotkać we własnościach chemicznych nowych pierwiastków.

Wystawa czechosłowackich tworzyw sztucznych w Londynie

W czerwcu rb. czechosłowacki „Chemapol” zorganizował w Londynie wystawę obrazującą rozwój czechosłowackiego przemysłu tworzyw sztucznych. Jeden z głównych eksponatów stanowiło nowe czeskie tłoczywo poliamidowe typu nylonu tzw. „Silon”. Oprócz artykułów codziennego użytku produkowanych z tego tłoczywa wystawiono różne produkty techniczne, jak transmisje wszelkiego rodzaju oraz łożyska kulkowe, również bardzo wielkie stosowane w kolejnictwie. W innej części wystawy można było obejrzeć całą skalę produkowanych obecnie w Czechosłowacji wyrobów z polichlorku winylu od artykułów ubraniowych do produktów z winiduru, jak np. ciężkie armatury dla przemysłu chemicznego. Modyfikowany w specjalny sposób polichlorek winylu tzw. „Sanplast” w postaci sztywnych arkuszy termoplastycznych nadaje się na łuki lecarskie i inne utensylia medyczne, gdyż ma tę zaletę, że można go ściśle dostosowywać do uszkodzonych części ciała. Wystawiono również wyroby z tworzywa fenolowo-formaldehidowego „Chemolite”, jak materiały elektrotechniczne, skrzynki do radioodbiorników, obudowy maszyn i aparatów, a także galanterię. Niektóre specjalne czechosłowackie tłoczywa fenolowo-formaldehidowe można otrzymać na rynku angielskim. Wystawa objęła również arkusze poliakrylowe „Umaplex”, których produkcję rozpoczęto w Czechosłowacji, oraz żywyce poliestrowe. Prasa angielska bardzo przychylnie wyraża się o tej wystawie, stwierdzając, że Czechosłowacja posiada zupełnie nowoczesny przemysł tworzyw sztucznych produkujący wiele podstawowych surowców i że wyroby jego znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu.

Francuski przemysł chemiczny

Produkcja przemysłu chemicznego francuskiego przewyższyła w r. 1954 produkcję z roku 1953 o 16%. Mimo obserwowanego postępu w procesach technologicznych przemysł ten ma trudności w dotrzymywaniu kroku innym krajom w dziedzinie prac badawczych. Eksport produktów chemicznych wzrósł również w r. 1954 w stosunku do r. 1953. Główne rynki eksportowe to: Włochy, Brazylia, Szwajcaria, Stany Zjednoczone i Niemcy Zachodnie. Głównymi produktami eksportowymi są nawozy fosforowe, farmaceutyki, kwasy nieorganiczne, sole metali i barwniki. W dziedzinie koksochemii i petrochemii rozpoczęto ostatnio produkcję etylenu, acetonu, fenolu i tlenku etylenu, co prawdopodobnie pozwoli na zmniejszenie importu, a nawet na wzrost eksportu. Francuski

przemysł chemiczny napotyka na dwie główne trudności: wysoki koszt energii elektrycznej oraz wysoki procent od kapitału. Wzrost kosztów ograniczył rynek wewnętrzny i przyczynił się do straty rynków zagranicznych. Aby pomóc przemysłowi chemicznemu proponowane są ulgi w opłatach za energię elektryczną dla nowych zakładów chemicznych do chwili, gdy będą one dostatecznie ustabilizowane, aby sprostać wymaganiom odbiorców krajowych i zagranicznych. Proponuje się także większe skupienie przemysłu w pobliżu źródeł surowców. Oczekuje się, że wielki przemysł organiczny będzie skoncentrowany na obszarach, gdzie może on korzystanie wyszukiwać produkty węglowodórne, naftowe i korzystać z gazu ziemnego. Planuje się nowe zakłady przemysłowe o dostatecznych rozmiarach, aby zapewnić możliwości produkcji po cenach konkurencyjnych i w ten sposób zapewnić sobie eksport. Odkrycie w ostatnich czasach na południu Francji źródeł gazu ziemnego przyczyni się zapewne do uruchomienia w tej okolicy drugiego ośrodka chemii organicznej opartej na produktach otrzymywanych z gazu. Francuski przemysł tworzyw sztucznych szybko odbudowuje się po wojennych zahamowaniach, wydajność produkcji stale wzrasta, chociaż Francja pozostaje w tej dziedzinie jeszcze stale w tyle poza innymi krajami.

Powiązanie przemysłu chemicznego z innymi dziedzinami przemysłu

Amerykański Stanford Research Institute podaje poniższe zestawienie wykazujące rolę, jaką przemysł chemiczny odgrywa w ekonomice Stanów Zjednoczonych, co dostarcza on innym przemysłom i w jakim stopniu korzysta z ich usług. Podane liczby wyrażają wartości zakupów i zbytu w procentach.

Zakup i koszty	Zbyt
Robocizna i koszt kapitału	29,98
Świadczenia rządowe	5,54
Rolnictwo	6,85
Przemysł spożywczy	18,97
i pokrewne	8,56
Energetyka	3,72
Transport	2,77
Papier i produkty po- krewne	4,57
Kopalnie	4,56
Metale nieżelazne	4,52
Wyroby metalowe	2,78
Szkło	2,07
Maszyny	1,51
Żelazo i stal	1,24
Drewno i budulec	0,36
Kamień, piasek, glina ścierniwo	1,18
Przemysł poligraficzny	1,00
i wydawniczy	0,92
Różne przemysły	0,74
Wyrobu gumowe	0,69
Budowa	0,67
Tworzywa sztuczne	0,58
Wypożyczenie naukowe	0,55
i zawodowe	0,52
Wyroby włókiennicze	0,51
Skóra i wyroby skórzane	0,50
Pojazdy mechaniczne	0,45
Wyroby elektrotechniczne	0,42
Urządzenia transportowe	0,37
Inne	0,33
Produkty chemiczne	0,26
	0,22
	0,21
	0,20
	0,18
	0,12
	8,36
	100,00

Wzrost produkcji metali nieżelaznych w ZSRR

Radziecka produkcja aluminium, ołowiu, cynku i innych metali nieżelaznych wzrosła znacznie od 1950 r. Produkcja aluminium przekroczyła w r. 1954 stan z r. 1950 o 140%. Zwyżka ta szacowana jest przez koła zachodnio-europejskie na około 220 000 t. Produkcja ołowiu, szacowana w r. 1950 na 150 000 t została w tym okresie podwojona. W bieżącym roku przewiduje się dalszy jej wzrost o 11,7%, przez co zostanie osiągnięty poziom 330 000 t. Produkcja cynku wynosiła w r. 1954 220 000 t, a więc wzrosła w porównaniu z 1950 r. (130 000 t) o 71%. Jeżeli plan podniesienia tej produkcji w roku bieżącym o dalsze 16,5% zostanie w pełni zrealizowany, wzrośnie ona do 260 000 t. Produkcja miedzi nie osiągnęła planowego wzrostu o 90% dla okresu 1950—55 r. Przewiduje się, że w roku bieżącym ulegnie ona zwiększeniu o 11,5%.

Budowa drugiej elektrowni atomowej w ZSRR

Już w jesieni 1954 r. prasa radziecka komunikowała, że rozpoczęto w ZSRR budowę drugiej elektrowni atomowej o mocy produkcyjnej 50—100 000 kW. Nie podano dotychczas miejsca, gdzie powstaje nowa elektrownia. Pierwsza elektrownia atomowa, położona w rejonie Moskwy (ok. 60 km) została uruchomiona w dn. 14.VII.1954 r. Jej moc produkcyjna jest znacznie niższa i wynosi 5 000 kW.

Radziecki handel zagraniczny

W dniu 1.VII.1955 r. została zawarta pierwsza umowa pomiędzy Burmą a ZSRR. Na mocy tej umowy ZSRR dostarczać będzie Burmie w przeciągu trzech lat lekarstwa i produkty chemiczne, Burma zaś dostarczy wzamian kauczuk, metale kolorowe, makuch i ryż. Między Norwegią a ZSRR zawarty został układ o wzajemnej wymianie towarów w r. 1955. W ramach tego układu Norwegia dostarczać ma aluminium i surowce tłuszczowe, a przede wszystkim produkty rybne, ZSRR zaś rudy chromu i manganu oraz fosforyty. Wartość wymiany tak jednej, jak i drugiej strony wynosi 240 mln koron norweskich.

Węgierska produkcja aluminium

Zgodnie z planem produkcja aluminium ma wynieść w r. 1955 40 000 t. Oznacza to wzrost o 25% w porównaniu z produkcją roku ubiegłego, w którym wyprodukowano 32 000 t aluminium. Najważniejszym producentem aluminium jest huta w Ajka.

Budowa fabryki penicyliny na Węgrzech

W okręgu Węławy powstaje druga fabryka penicyliny, do której techniczne wyposażenie dostarczane jest z ZSRR. Pierwsze zakłady produkujące penicylinę znajdują się w okręgu miasta Debraczen; pracują one już od r. 1952.

Węgierska folia aluminiowa

Na przedmieściu Budapesztu (Köbanya) w końcu sierpnia r. b. wykończono fabrykę produkującą folię aluminiową. Na razie nowa instalacja będzie produkowała folię o grubości 0,1 — 0,12 mm. W następnym etapie przewidziane jest urządzenie pozwalające wyprodukować ze sztaby metalu o ciężarze 130 kg 8 500 m folii o grubości 0,009 mm szerokości 0,60 m. Instalacja ta przy pełnej wydajności może pokryć całkowicie zapotrzebowanie krajowe.

Osiągnięcia rumuńskiego przemysłu

Wg urzędowych doniesień rumuński plan pięcioletni w resorcie przemysłu chemicznego został przekroczony przeciętnie o 225%. Pierwsze miejsce zajmuje produkcja sztucznych nawozów fosforowych, w której przekroczono plan w 584,4%. Wzrosła też znacznie produkcja azotowych nawozów sztucznych. W r. 1954 powstała w Rumunii fabryka włókien azbestowych. W ciągu pierwszych pięciu miesięcy rb. wyprodukowano tam 6 000 kg włókien azbestowych, które zostaną zużyte przez rumuński przemysł tekstylny do wyrobu różnego rodzaju artykułów.

Jugosławiański import nawozów

Jugosłowiańskie rolnictwo w znacznym stopniu zależy od zagranicznych dostaw nawozów sztucznych, ponieważ krajowa produkcja nie wystarcza jeszcze na miejscowe potrzeby. W czasie od lipca do września mają być zrealizowane dostawy 40 000 t nawozów azotowych z Włoch, 10 000 t z Austrii i 10 000 t z Węgier. W lipcu i sierpniu rb. Jugosławia miała sprowadzić z Niemiec Zachodnich 24 000 t soli potasowych i 60 000 t tomasyny. W końcu czerwca rb. została zawarta umowa handlowa pomiędzy Jugosławią a Chile. W ramach tej umowy Jugosławia dostarczać ma różne produkty chemiczne, maszyny i aparaty o łącznej wartości 2,5 mln dolarów, strona chilijska zaś 40 000 t saletry.

Chemikalia podstawowe w handlu między Europą Wschodnią a Zachodnią

Oddział Badań i Planowania Europejskiej Unii Gospodarczej w Genewie (ECE) opublikował bliższe szczegóły dotyczące wymiany towarów pomiędzy Europą Wschodnią a Zachodnią. W r. 1954 Europa Wschodnia dostarczyła znów więcej towarów niż Europa Zachodnia, chociaż ta nadwyżka jest obecnie nieco mniejsza.

Bilans handlu zagranicznego pomiędzy Europą Wschodnią a Zachodnią w mln dolarów (loco zakłady):			
	1952	1953	1954
Eksport Europy Wschodniej	988	907	1028
Eksport Europy Zachodniej	732	783	959
Nadwyżka eksportu z Europy Wschodniej	256	124	69

W dziedzinie chemii sytuacja przedstawia się odwrotnie. Dostawy zachodnio-europejskie są w tej dziedzinie wyższe od wschodnio-europejskich, jednak wzrost dostaw ze wschodu jest godny uwagi. Szczególny udział w tym eksporcie ma ZSRR, dzięki dostawom chemikaliów podstawowych.

Chemikalia podstawowe w handlu zagranicznym między Wschodem a Zachodem (w mln dolarów loco zakłady).

	1952	1953	1954
Eksport chemikaliów (Wschód)	21	26	41
Eksport chemikaliów (Zachód)	38	40	55

Powyższe dane odnoszą się tylko do chemikaliów w ścisłym tego słowa znaczeniu, pomija się więc gotowe produkty chemiczne jak np. włókna sztuczne itp., których eksport podaje ECE w innej grupie.

Z półki księgarskiej

P. Reboux — *Phénomènes de fluidisation*, Association Française de Fluidisation, Paris 1954

Ostatnio ukazała się we Francji książka, napisana przez inż. P. Reboux wydana przez Francuskie Towarzystwo Fluidyzacji w Paryżu, pt. „Zjawiska fluidyzacji”. Sam fakt powstania we Francji specjalnego Towarzystwa zajmującego się badaniami procesu fluidyzacji jest dowodem, że znaczenie tego zagadnienia na świecie stale wzrasta. W zasadzie książka omawiana poświęcona jest zagadnieniom inżynierskim procesowi fluidyzacji, a nie jego zastosowaniu technologicznemu. Bardzo krótko bowiem omówiona jest historia procesu oraz jego dotychczasowe zastosowania. Główny nacisk położono na problemy dynamiczne procesu. Zagadnienie oporów ładunku fluidalnego, minimum szybkości gazu potrzebne do wywołania fluidyzacji, dopuszczalna szybkość maksymalna, stężenie pyłu, lepkość układu fluidalnego są tu potraktowane bardzo obszernie. Podane jest nie tylko objaśnienie zjawiskowe, ale także teoretyczne na podstawie ogłaszanych dotychczas wyników badań nad tymi problemami. Kilka przykładów liczbowych ułatwia zapoznanie się z materiałem. Poza zagadnieniami hydrodynamicznymi poruszona jest w tej monografii również sprawa erozji ścian aparatów fluidalnych oraz niektóre zagadnienia przenikania ciepła. Ostatnie zagadnienie jest bardzo ważne, gdyż specyficzne warunki cieplne stanowią jedną z wielkich zalet procesu. Należy podkreślić, że omawiana monografia jest jedną z pierwszych tego typu w literaturze światowej. Co prawda nie przedstawia ona wszystkich problemów procesu fluidyzacji interesujących inżyniera technologa, nie omawia w szczególności bardzo dziś licznych i interesujących zastosowań procesu w różnych gałęziach techniki. Niemniej jednak stanowi bardzo cenną pomoc do wstępnego zapoznania się z najtrudniejszymi zagadnieniami fluidyzacji — z dynamiką procesu i stroną cieplną. Zapoznanie się z treścią tej książki można zalecić wszystkim interesującym się tym zagadnieniem jako pierwszy etap studiów.

J. Ciborowski

W. N. Dawydoff — *Bestimmung des Molekulargewichts von Polyamiden*, VEB Verlag Technik, Berlin 1954

Spośród licznych poznanych dotychczas syntetycznych związków wielkocząsteczkowych szczególnie ważną pozycję stanowi

wiąz poliamidy. Ze względu na niezwykle własności wytrzymałościowe oraz na łatwość przerobu światowa produkcja polamidów stale wzrasta i wynosi obecnie około 100 000 t/rok. Nic więc dziwnego, że poliamidy są tematem setek publikacji. Prace te są rozproszone w licznych wydawnictwach książkowych, w czasopiśmie, opisach patentowych, wobec czego wyrobienie sobie poglądu na temat jakiegoś problemu dotyczącego polamidów wymaga przejrzenia wielu wydawnictw i zabiera wiele czasu. Autor pracy pt. „Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego polamidów” podjął obiektywną próbę zestawienia wszystkich znanych metod oznaczania ciężaru cząsteczkowego polamidów. Szczególną wartość tej pracy stanowią dołączone do każdego rozdziału wykazy literatury (115 pozycji). Autor zaznaczył wyraźnie, że w pracy swojej nie wyczerpał całkowicie tematu, gdyż nie miał dostępu do wszystkich źródeł. Najważniejszym osiągnięciem autora jest skonfrontowanie wyników badań różnych szkół europejskich i zaoceanicznych, przedstawienie w sposób obiektywny dzisiejszego stanu tak ważnego problemu, jakim jest oznaczanie ciężaru cząsteczkowego polamidów. Praca dzieli się na 6 rozdziałów, w których podano ogólne zasady pomiaru ciężaru cząsteczkowego wysokich polimerów metodami najbardziej rozpowszechnionymi. Najobszerniej została potraktowana metoda lepkościowa. Odrębny rozdział poświęcono metodom starszym sprzed r. 1945. Dowiadujemy się np., że Carothers, oznaczając ciężar cząsteczkowy otrzymanych po raz pierwszy polamidów, posługiwał się metodą krioskopową. Metodę osmometryczną zastosował po raz pierwszy amerykański uczoney Nichols, a lepkościową — Staudinger. Najobszerniejszy rozdział poświęcony jest metodom pomiaru ciężaru cząsteczkowego stosowanym w latach 1946 — 1953. Zdaniem autora metoda osmometryczna w zastosowaniu do polamidów jest trudna do przeprowadzenia i daje niepewne wyniki. Metodę ultradźwiękową wypróbowano jedynie w stosunku do polamidów rozpuszczalnych w alkoholu. Metoda określania rozrzutu ciężaru cząsteczkowego polamidów nie została jeszcze opracowana w sposób zadowalający. Na temat rozrzutu istnieją rozbieżne zdania szkół P. J. Flory i W. W. Korzaka. Książka W. N. Dawydoffa stanowi duże ułatwienie dla zainteresowanych polamidami dając dość wyczerpujący przegląd metod określania ich ciężaru cząsteczkowego.

W. Zieliński

Głosy czytelników

Dlaczego nie stosuje się w Oświęcimiu kwasu solnego do uszlachetniania ziemi krzemionkowej?

Nawiązując do artykułu Z. Sokalskiego i P. Szoty pt. „Wstępne badania nad uszlachetnianiem ziemi krzemionkowej do produkcji nośnika” (Przem. Chem., sierpień 1955) proszę o umieszczenie kilku moich uwag.

Do uszlachetniania ziemi okrzemkowej i do produkcji nośnika dla katalizatorów powszechnie stosowany jest kwas solny. Tylko w wyjątkowych i uzasadnionych wypadkach używa się do tego celu innych kwasów. Z końcem r. 1953 z pracy Instytutu Syntezy Chemicznej pt. „Opracowanie tymczasowych norm dla ziemi krzemionkowej krajowej i nośnika” dowiedziałem się, że w Oświęcimiu do wytrawiania ziemi krzemionkowej używany jest kwas azotowy. Zakwestionowałem wówczas tę metodę uważając, że z podobnym skutkiem może być stosowany o wiele tańszy kwas solny. Pismem z dn. 23.XII.1953 Departamentu Techniki MPChem otrzymałem wyjaśnienie, że „zużycie kwasu solnego stwarzałoby niebezpieczeństwo dezaktywizacji katalizatora na skutek zawartości śladów chloru z nośnika”.

Pismem z dnia 13 sierpnia 1954 r. Departament Techniki MPChem zawiadomił mnie, że „Instytut Syntezy Chemicznej przeprowadza dodatkowe badania nad trawieniem ziemi krzemionkowej za pomocą HCl”.

Dnia 4 września 1954 r. Departament Techniki przekazał mi wniosek Instytutu Syntezy Chemicznej:

1. Ziemia krzemionkowa trawiona kwasem solnym nadaje się na podstawie dotychczasowych prób jako nośnik dla ka-

talizatora kobaltowo-torowego. Po wytrawieniu kwasem należy nośnik przemyc starannie wodą.

2. Przy rozważaniu możliwości zastosowania w ruchu fabrycznym tego procesu należy wziąć pod uwagę fakt, że zaistnienie większe niebezpieczeństwo korozji urządzeń fabrycznych. Kwas solny jest łatwiej lotny niż azotowy. Należałoby pracować rozcieńczonymi roztworami kwasu solnego w temperaturze otoczenia (obecnie stosuje się przy trawieniu temperaturę ponad 100°C). Odpowiedź na pytanie, jakie należy zastosować parametry stężenia kwasu, temperatury, czasu trawienia, mogą dać dalsze doświadczenia w laboratorium, które są w toku.

Wreszcie pismem z dnia 3 lutego 1955 r. otrzymałem ostateczne wnioski:

1. Przez trawienie ziemi krzemionkowej z Piotrowic (kl. Ia) kwasem solnym 6-procentowym na zimno można uzyskać produkt nadający się jako nośnik dla katalizatora Co-ThO₂-MgO (do syntezy węglowodorów). Po wytrawieniu kwasem ziemię należy starannie uwolnić od jonów Cl, których obecność w gotowym kontakcie wywiera wpływ ujemny na jego aktywność.

2. Aktywność katalizatora osadzonego na nośniku trawionym kwasem solnym jest taka sama, jak w wypadku stosowania nośnika trawionego kwasem azotowym.

Niestety nie udało mi się dotychczas dowiedzieć, czy sugestia moja znajdzie zastosowanie praktyczne w Zakładach Chemicznych w Oświęcimiu. Sądziłem, że znajduję aluzję do mojej koncepcji w artykule Z. Sokalskiego i P. Szoty.

M. Axt Centralny Urząd Geologii

IV CHEMIA ANALITYCZNA

379 543.712:543.812 **IchO**
 Riabczikow D. I., Bielajew W. K.: **Metody oznaczania wilgotności**. „Metody opriedielenja wlaźnosti”. Usp. Chim., t. 24, nr 2, luty 55, 240; B5, 7,5 str., 4 rys., 78 poz. bibl. — Podany jest przegląd metod oznaczania wilgotności w rozmaitych substancjach. Wymienione są metody bezpośrednie i pośrednie. W tekście są rysunki zestawów aparaturowych do oznaczania wilgotności.—

380 545.82:546.3.04:542.973:665.4/.5 **IchO**
 Sherwood R. M., Chapman F. W., Jr. (The Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa.): **Nowa technika analizy mieszanin metali śladowych**. „New techniques for analyzing mixtures of trace metals”. Anal. Chem., t. 27, nr 1, stycz. 55, s. 88; A4, 5,5 str., 22 tabl., 15 poz. bibl. — Opracowano warunki spektrograficznego oznaczania V, Fe, Ni, Mn, Ti, Pb, Cu, Cr i Pt przy ich równoczesnym występowaniu. Metodę opracowano specjalnie do badania zużytego katalizatora $Al_2O_3 + SiO_2$, jak też zanieczyszczeń metalicznych w olejach. V, po elektrolitycznym oddzieleniu na katodzie rtęciowej, oznaczany jest jako kwas fosforowo-wolframowanadowy, Fe — oznacza się za pomocą 4,7- dwufenylo-1,10-fenantroliny, Ni-ditizonem, Mn — jako MnO_4 Ti-tironem, Pb — przez pomiar absorpcji roztworu Pb^{2+} w HCl (1 + 1), Cu — neokuproiną, Cr — dwufenylokarbazydem, Pt — w postaci kompleksu z $SnCl_2$.—

381 545.78:543.842:543.848:547.221.04 **IchO**
 Freier H. E., Nippoldt B. W., Olson P. B. (Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, Minn.): **Oznaczanie węgla i fluoru w substancjach silnie sfluorowanych**. „Determination of carbon and fluorine in highly fluorinated substances”. Anal. Chem., t. 27, nr 1, stycz. 55, s. 146; A4, 3 str., 2 rys., 7 tabl., 10 poz. bibl. — Próbkę stałą, ciekłą lub gazową substancję spala się w temperaturze 1100 — 1200° w rurze kwarcowej w strumieniu wilgotnego tlenu. Powstały w procesie spalania dwutlenek węgla wiąże się askarytem i oznacza wagowo, zaś powstały fluorowodór oznacza się przez miareczkowanie ługiem. Związki, zawierające azot, nie pozwalają na oznaczanie w nich fluoru opisaną metodą. Dla związków, zawierających siarkę, konieczne jest dodawanie V_2O_5 do wypełnienia rury. Związki z fosforem dają dobre wyniki.—

382 545.81:547.466.6.04:615.361:547.965 **IchO**
 Zamir A., Lichtenstein N. (The Hebrew University, Jerusalem, Israel): **Kolorymetryczna metoda oznaczania kwasu glutaminowego w hydrolizatach proteinowych**. „A colorimetric method for the estimation of glutamic acid in protein hydrolyzates”. Anal. chim. Acta (Amsterdam), t. 12, nr 6, czerw. 55, s. 577; B5, 3 str., 2 tabl., 6 poz. bibl. — Kwas pirolidonokarboksylowy, ogrzewany z hydroksyloaminą, daje następnie z $FeCl_3$ barwną reakcję. Ponieważ kwas glutaminowy, ogrzewany w temp. 125°C, przy pH 3 — 4, ilościowo przechodzi w kwas pirolidonokarboksylowy, powyższa barwna reakcja może służyć do ilościowego oznaczania kw. glutaminowego w hydrolizatach proteinowych.—

383 545.215:546.22—04:661.214:661.242.8 **IchO**
 Eberius E., Jahn E. (Aktiengesellschaft für Zink-Industrie, vormals Wilhelm Grillo, Duisburg-Hamborn): **Przyczynek do szybkiego miareczkowego oznaczania całkowitej siarki w pirytach, wypoalkach i pyłach za pomocą benzydyny**. „Beitrag zur titrimetrischen Schnellbestimmung des Gesamtschwefels in Kiesen, Abbränden und Flugstäuben mit Benzidin”. Z. anal. Chemie, t. 146, nr 2, 55, s. 81; A5, 7 str., 1 rys., 4 tabl., 8 poz. bibl. — Opracowano metodę oznaczania całkowitej siarki, polegającą na stopieniu próbki z nadlenkiem sodowym, strąceniu siarczanów w postaci siarczanu benzydyny i odmiareczkowaniu zawartego w osadzie kwasu siarkowego, po przemyciu osadu 30%-wym metanolem, mianowanym ługiem. Czas oznaczenia ok. 60 minut. Podano sposób regeneracji benzydyny.—

384 536.628.2:539.215.4:545—2 **IchO**
 Tunncliffe D. D., Stone H. (Shell Development Co., Emyrville, Calif): **Kolorymetryczne oznaczanie czystości. Rysunek i sposób działania małego kalorymetru adiabatyicznego**. „Calorime-

tric determination of purity. Design and operation of a small adiabatic calorimeter”. Anal. Chem., t. 27, nr 1, stycz. 55, s. 73; A4, 8 str., 4 wyk., 4 rys., 2 fot., 4 tabl., 11 poz. bibl. — Opis konstrukcyjny kalorymetru adiabatyicznego o pojemności 0,5 i 5 ml próbki. Kalorymetr zastosowano do badania czystości substancji wzorcowych o czystości powyżej 99,8%. Oznaczanie czystości oparte jest na pomiarze obniżenia temperatury topnienia.—

385 545.81:546.5604:665.4/.5 **IchO**
 Hackett C. E. S. (The British Thomson-Houston Co., Ltd., Rugby, England): **Szybka metoda oznaczania miedzi w olejach mineralnych**. „A rapid method for the determination of copper in mineral oils”. Anal. chim. Acta (Amsterdam), t. 12, nr 4, kw. 55, s. 358; B5, 5 str., 1 tabl., 11 poz. bibl. — Podano szybką metodę oznaczania śladowych ilości miedzi w olejach mineralnych z pominięciem mineralizacji próbki. Miedź ekstrahuje się alkoholem roztworem kwasu solnego, a następnie oznacza kolorymetrycznie przy użyciu kuproiny — dwuchinolilu. Wielkość próbek oleju — 10 — 100 g, ilość Cu — 100 — 10 γ.—

386 545.82:546.27.04:547.673.6.09 **IchO**
 Cogbill E. C., Yoe J. H. (University of Virginia, Charlottesville, U. S. A.): **Pochodne antrarufiny, chryzazyny i chinizaryny jako odczynniki kolorymetryczne na bor**. „Derivatives of antrarufin, chrysazin and quinizarin as colorimetric reagents for boron”. Anal. chim. Acta (Amsterdam), t. 12, nr 5, maj 55, s. 455; B5, 9 str., 8 wyk., 1 tabl., 10 poz. bibl. — (Zbadano własności spektrofotometryczne związków z borem odczynników wymienionych w tytule. Okazało się, że większość z nich daje o wiele korzystniejsze z punktu widzenia analizy reakcje z borem niż stosowana zwykle chinalizaryna. Czulość nowych odczynników jest wyższa. —

387 545.81:546.821.04:669.15 **IchO**
 Pickering W. F. (University of Technology, Tighes Hill, Australia): **Szybkie oznaczanie tytanu w stalach stopowych**. „The rapid estimation of titanium in alloy steel”. Anal. chim. Acta (Amsterdam), t. 12, nr 6, czerw. 55, s. 572; B5, 5 str., 1 tabl., 15 poz. bibl. — Próbkę stali stopowej rozpuszcza się w mieszaninie HCl i $HClO_4$ i odparowuje do białych dymów. Dodaje się E.D.T.A., amoniaku i siarczanu magnezowego. Dzięki małej trwałości kompleksu E.D.T.A. z tytanem, otrzymuje się w tych warunkach osad tytanu. Po rozpuszczeniu w kwasie siarkowym oznacza się następnie tytan kolorymetrycznie z użyciem nadtlenu wodoru. Obecność magnezu przyspiesza wytrącanie się z roztworu tytanu. — (E. D. T. A. = kwas etyldwuamino-czterooctowy = kw. wersenowy).

388 545.82:547.292.04:661.731 **IchO**
 Sykes A.: **Analiza przemysłowa**. „Analysis for industry”. Industr. Chemist, t. 30, nr 354, lip. 54, s. 340; A4, 2 str., 27 poz. bibl. — Druga część artykułu o metodach oznaczania kwasu octowego w obecności innych substancji organicznych. Opisano metody oznaczania kwasu octowego obok: 1) kwasu mrówkowego, 2) kwasu benzoowego i salicylowego, 3) kwasu mrówkowego, propionowego i oleinowego, 4) fenolu, 5) kwasu chlorooctowego, 6) we frakcji wodnej po suchej destylacji drewna. Podano również metodę sprawdzenia czystości kwasu octowego przy pomocy reakcji z azotanem lantanu. Omówiono metody oznaczania fotometrycznego i spektrofotometrycznego w cieczach biologicznych.

389 543.7:546.72:669.1 **IchO**
 Beeghly H. F. (Jones Laughlin Steel Corp., Pittsburg, Pa.): **Metalurgia żelaza**. „Ferrous metallurgy”. Anal. Chem., t. 27, nr 4, cz. II, kw. 55, s. 611; A4, 3 str., 91 poz. bibl. — Literatura, referowana w artykule, obejmuje prace z okresu: październik 1952 — październik 1954. — Uwzględniono wyłącznie specyficzne metody analizy dla oznaczania Al, Zr, B, C, Ce, Nb, Cu, P, S, Ti, oznaczanie gazów, badanie żużli i materiałów ceramicznych.

390 543.8:662.62.662.76 **IchO**
 Darby H. T. (The Pennsylvania State University, College of Mineral Industries, University Park, Pa.): **Paliwa stałe i gazowe**. „Solid and gaseous fuels”. Anal. Chem., t. 27, nr 4, cz. II, kw. 55, s. 660; A4, 12 str., 197 poz. bibl. — Przegląd bibliograficzny za okres od października 1951 do czerwca 1954. Omó-

wiono metody badania paliw stałych, uwzględniając pobieranie i przygotowanie próbek, oznaczanie wilgotności, popiołu, substancji lotnych, węgla i wodoru, azotu, tlenu, siarki, chlorowców, badanie plastyczności, oznaczanie wartości opałowej. Dla paliw gazowych uwzględniono umowną analizę całkowitą, oznaczanie tlenu węgla, wodoru i metanu, tlenu, wartości opałowej, gęstości, cyjanowodoru, pary wodnej, badania metodami specjalnymi, pobieranie próbek.

391 546.87.04:415.1—292:545.81

IChO

Lu Cheng G. (University of Connecticut, Storrs, Conn.): **Kompleksometryczne miareczkowanie bizmutu**. „Complexometric titration of bismuth”. Anal. Chem., t. 26, nr 12, grud. 54, s. 1977; A4, 1 str., 2 tabl., 4 poz. bibl. — Miareczkowanie wersenianem dwusodowym w środowisku o pH = 1,5 — 2. Do oznaczenia bierze się próbkę, zawierającą 10 — 50 mg Bi. Podano dwa warianty postępowania: I. Dodanie nadmiaru wersenianu i odmiareczkowanie mianowanym roztworem azotanu bizmutowego. II. Miareczkowanie bezpośrednie, zalecane w obecności miedzi lub niklu. Miareczkuje się do zaniku lub pojawienia się żółtego zabarwienia od jodku bizmutowego. Ba, Ca, Sr, Mg, Zn, Cr (III), Co, Cu (II), Ni, Cd, Mn (II), La, Sn (II), Al oraz nawet duże ilości Pb nie przeszkadzają. Dokładność metody dobra.

932 615—07:545.2

IChO

Wollish E. G., Pifer Ch. W., Schmall M. (Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J.): **Zastosowanie miareczkowania w środowisku niewodnym do preparatów farmaceutycznych**. „Applicability of titration on nonaqueous solvents to pharmaceuticals”. Anal. Chem., t. 26, nr 11, list. 54, s. 1704; A4, 2 str., 1 tabl., 24 poz. bibl. — Wyliczono szereg zastosowań miareczkowania w środowisku niewodnym do oznaczania związków stosowanych w lecznictwie, zarówno czystych, jak i w preparatach. Podkreślono zalety metod niewodnych.

393 546.87.04:547.415.1—292:545.81

IChO

Fritz J. S. (Iowa State College, Ames, Iowa): **Miareczkowanie bizmutu kwasem etylenodwuaminocetooctowym**. „Titration of bismuth with ethylenediaminetetraacetic acid”. Anal. Chem., t. 26, nr 12, grud. 54, s. 1978; A4, 2 str., 3 tabl., 9 poz. bibl. — Bezpośrednie miareczkowanie wersenianem dwusodowym wobec tiomocznika, tworzącego z bizmutem żółto zabarwiony kompleks, jako wskaźnika. Miareczkowanie przeprowadza się w środowisku o pH = 1,5 — 2. Z pospolitszych kationów przeszkadzają jedynie Ni, Sn (IV), V, Zr, a z anionów szczawiany i fosforany. Duży nadmiar Pb nie przeszkadza.

394 665.54:543.8

IChO

Levin H. (The Texas Co., Beacon, N. J.): **Ropa naftowa**. „Petroleum”. Anal. Chem., t. 27, nr 4, cz. II, kw. 55, s. 599; 7,5 str., 193 poz. bibl. — Omawiając bibliografię zagadnień, związanych z analizą ropy naftowej, za okres 1952 do połowy 1954 r., uwzględniono analizę ropy, gazu, benzyny, kerozyny i paliw ciężkich, olejów smarnych, asfaltu, oznaczanie zanieczyszczeń pochodnymi ropy w powietrzu i wodach, oznaczanie poszczególnych pierwiastków, oznaczanie siarki i jej związków, badanie katalizatorów oraz badania specjalne, jak: pomiar gęstości, lepkości, refrakcji, oznaczanie wodorotlenków, grup funkcyjnych i t.p.

395 543.7:669.2

IChO

Moss M. L. (Aluminum Co. of America, New Kensington, Pa.): **Metalurgia nieżelazna**. „Nonferrous metallurgy”. Anal. Chem., t. 27, nr 4, cz. II, kw. 55, s. 614; A4, 9 str., 201 poz. bibl. — Przegląd bibliografii, omawiającej zagadnienia analityczne z dziedziny badania metali nieżelaznych, obejmuje prace z lat: 1952 do września 1954. Uwzględniono badanie miedzi, cynku, ołowiu, cyny, niklu, kobaltu, tytanu i cyrkonu, niobu i tantalu, berylu, sodu i wapnia, uranu, srebra, złota i platyny oraz niektóre metody specjalne.

396 543.8:667.6

IChO

Stafford R. W., Deichert W. G. (American Cyanamid Co., Stamford, Conn.): **Powłoki**. „Coatings”. Anal. Chem., t. 27, nr 4, cz. II, kw. 55, s. 606; A4, 5 str., 37 poz. bibl. — Artykuł obejmuje przegląd literatury przedmiotu od listopada 1952 do października 1954 r. Wydzielono ogólne metody badania powłok organicznych, klasyfikację materiałów wysoko-spolimeryzowanych, oznaczanie dodatków i składników specjalnych.

397 545.8:631.82

IChO

Bridger G. (Iowa State College, Ames, Iowa): **Nawozy sztuczne**. „Fertilizers”. Anal. Chem., t. 27, nr 4, cz. II, kw. 55, s. 632; A4, 4 str., 152 poz. bibl. — Literatura przedmiotu za okres: 1952 do września 1954. Uwzględniono prace, omawiające metody badania nawozów sztucznych. Uwzględniono pobieranie i przygotowanie próbek, oznaczanie azotu, fosforu, potasu, wapnia, magnezu, siarki, boru, manganu, miedzi, cynku, kobaltu, molibdenu, fluoru, dwutlenku węgla.

398 543.8:614.31

IChO

Matchett J. R., Loesecke H. W. (United States Department of Agriculture, Washington): **Żywność**. „Food”. Anal. Chem., t. 27, nr 4, cz. II, kw. 55, s. 623; A4, 9 str., 313 poz. bibl. — Omówiono prace z dziedziny badania produktów żywnościowych za okres 1952 — 1954 r. Wyodrębniono oznaczanie wody, białka i aminokwasów, jonów metali, tłuszczów i olejów, węglowodanów, witamin, kwasów, enzymów; badania organoleptyczne, badanie zanieczyszczeń i produktów zepsucia, badania specjalne.

399 615—07:545.8

IChO

Marsh M. M., Hilty W. W. (Eli Lilly and Co., Indianapolis, Ind.): **Farmaceutyki i leki naturalne**. „Pharmaceuticals and natural drugs”. Anal. Chem., t. 27, nr 4, cz. II, kw. 55, s. 636; A4, 17,5 str., 419 poz. bibl. — W omówieniu bibliografii, zajmującej się metodami analizy preparatów farmaceutycznych, podano wybór prac z okresu 1951 — 1954. Wyodrębniono metody badania i oznaczania alkaloidów, antybiotyków, czynników chemoterapeutycznych, glikozydów, hormonów i substancji pokrewnych, jonów metali i prostych anionów, białek, aminokwasów i związków pokrewnych, cukrów i węglowodanów, witamin oraz zagadnienia ogólne.

400 543.8:668.5

IChO

Guenther E., Langenau E. E. (Fritzsche Brothers, Inc., New York, N. Y.): **Olejki eteryczne i produkty pokrewne**. „Essential oils and related products”. Anal. Chem., t. 27, nr 4, cz. II, kw. 55, s. 672; A4, 5,5 str., 135 poz. bibl. — Artykuł omawia prace na temat badania olejków eterycznych i materiałów pokrewnych, opublikowane w okresie od października 1952 do października 1954. Uwzględniono metody ogólne, oznaczanie kwasów, alkoholi i fenoli, estrów, aldehydów i ketonów, terpenów, związków azotowych, nadtlenków, zawartości olejków eterycznych, zawartości wody.

401 545.82:546.821.04:669.14

IChO

Simmler J. R., Roberts K. H., Tuthill S. M. (Department of Chemical Control, Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Mo.): **Oddzielenie tytanu, połączone ze spektrofotometrycznym oznaczaniem tytanu w stali**. „Separation of titanium combined with spectrophotometric determination of titanium in steel”. Anal. Chem., t. 26, nr 12, grud. 54, s. 1902; A4, 2 str., 4 tabl., 10 poz. bibl. — Do roztworu próbki dodaje się roztworu siarczanu cyrkonu i współstrąca tytan wraz z cyrkonem za pomocą kwasu arsenowego. Oddzielony i przemity osad arsenianów rozpuszcza się w kwasie siarkowym i oznacza tytan spektrofotometryczną metodą z nadtlenkiem wodoru. Pomiar absorpcji przy 410 mμ. Metodę opracowano dla stali, zawierających od 0,05 do 1% Ti. Obecność Fe, Cr, V, Mo, Ni, Mn, Cu, Si, C nie przeszkadza selektywnemu strącaniu Ti wraz z Zr. Dokładność dobra.

402 545.82:546.76.04:535.343.9

IChO

Erdey L., Gegus E. (Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest): **Metoda usuwania przeszkadzającego wpływu pasm cyjanu w chemicznej analizie widmowej**. „Methode zur Beseitigung der störenden Wirkung von Cyanbanden in der chemischen Spektralanalyse”. Acta chim. hung. (Budapest), t. 5, nr 1 — 2, 54, s. 43; B5, 20 str., 9 rys., 2 tabl., 40 poz. bibl. — Zastosowano szereg związków chemicznych w celu usunięcia pasm cyjanu z widm emisyjnych, otrzymanych przy zastosowaniu elektrod węglowych; pasma te uniemożliwiają oznaczenie śladowych ilości Cr, Pb, Mo, Fe, Co, Sr i ziem rzadkich (3300 — 4600 Å). Najlepsze wyniki uzyskano, stosując bromian potasowy i pirosiarczan potasowy, stopione w łuku o słabym natężeniu prądu, w zagłębieniu w elektrodzie węglowej. Uzyskano tą metodą dobre wyniki w analizie jakościowej i ilościowej, Cr oznaczano w stężeniu 0,001% z dokładnością do $\pm 6\%$. (substancję badaną mieszano z K₂S₂O₇ i topiono).

403 546.655.04:545.24—1

IChO

Beck M. T. (Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University Szeged): **Stabilizowane jonami Ti (IV) mianowane roztwory nadtlenku wodoru jako czynnika miareczkującego**. „Hydrogen peroxide stabilised by titanium (IV) ions as a titrimetric measuring solution”. Acta chim. hung. (Budapest), t. 5, nr 3 — 4, 55, s. 209; B5, 5,5 str., 3 rys., 2 tabl., 3 poz. bibl. — Roztwory nadtlenku wodoru, stabilizowane siarczanem tytanu (IV), zachowują miano b. długo i nadają się do objętościowego oznaczania ceru (IV) bez wskaźnika, gdyż roztwór kompleksu z tytanem (o bliżej nieoznaczonym składzie) posiada intensywną pomarańczową barwę. Miareczkować należy w roztworze kwaśnym po ogrzaniu, gdyż reakcja w temp. pokojowej prze-

biega bardzo powoli. Podano dokładny sposób postępowania. Metodę sprawdzono kolorymetrycznie.—

404 679.5:p.678.5/8:p.678.012:545.223:547.288.15 **ITSz**
Kastierina T. N., Bakulina M. W.: **Szybka metoda oznaczania sześciometylenoczeroaminy w żywicach i tłoczach.** „O bystrome metodie opriediellenja gieksamietilentietramina w smolach i priessproszkach”. Chim. Promysl., nr 1, stycz.-luty 54, s. 40; A4, 2 str., 13 poz. bibl. — Opisano jodometryczną metodę (zmodyfikowaną met. Korostyszewskiej) oznaczania sześciometyloczteroaminy. Stwierdzono możliwość jej stosowania w obecności fenolu, oraz różnice w wynikach pod wpływem znacznych ilości formaldehydu. Ustalono możliwość oznaczania sześciometylenoczeroaminy w żywicach i tłoczach.—

405 679.574.126:p.678.744.422—4:69.025.3:p.678.012.4 **ITSz**
Gollmer E. (Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem): **Oznaczanie zawartości spoiwa syntetycznego w masach do powlekania podłóg na podstawie polioctanu winylu.** „Bestimmung des kunstharz-Bindemittel-Gehaltes in Spachtelmasse für Fussbodenbelag auf Polyvinylazetat-Basis”. Kunststoffe, t. 44, nr 9, wrześ. 54, s. 383; A4, 2 str. — Dotychczasowe metody oznaczania zawartości spoiwa w masach do wykładania podłóg, z napełnionego polioctanu winylu, były niewystarczające. Metoda ekstrakcyjna dawała wyniki przeciętnie o 10% za niskie z powodu nierozpuszczalności najbardziej spolimeryzowanej frakcji w cieczach ekstrahujących. Metodę tę uzupełniono zmydleniem spęcznionej w alkoholu nierozpuszczalnej frakcji polioctanu (w ciągu jednej godz.) i wylugowaniem powstałego polialkoholu winylowego wodą. Zawartość tej frakcji polioctanu oblicza się z ubytku ciężaru pozostałości poekstrakcyjnej. Błąd metody kombinowanej nie przekracza 1%. Najmniejsza dopuszczalna zawartość żywicy w masie podłogowej wynosi 35%.—

406 679.5:p.678.5/8.01:620.179.152 **ITSz**
Radiograficzna kontrola tworzyw sztucznych. „Inspektion plastics by radiography”. Brit. Plastics, t. 28, nr 5, maj 55, s. 191; A4, 1 str., 2 fot. — Omówiono zastosowanie promieniowania promieniotwórczego izotopu tulu — Tu do badania jakości przedmiotów z tworzyw sztucznych. Radiogram, otrzymany po napromieniowaniu badanego przedmiotu, pozwala na wykrycie wewnętrznych pęknięć, szczelin itp. Opisano budowę przenośnego pojemnika na radioaktywny izotop.—

407 545.83:543.84 **IWSS**
Schöniger W.: **Szybkie metody mikroanalizy organicznej.** „Schnell-methoden im organisch-mikroanalytischen Laboratorium”. Angew. Chem., t. 67, nr 9/10, 55, s. 261; 5 str., 9 rys., 46 poz. bibl. — Podano przegląd nowych metod analizy elementarnej i grup funkcyjnych w organicznej mikroanalizie. Omówiono szybkie metody oznaczania węgla, wodoru, azotu, tlenu, siarki i chlorowców oraz grup funkcyjnych: alkilowych, acetylowych, C-metylowych i aktywnego wodoru, umożliwiające wykonanie oznaczenia w 20 — 30 minut. Opisano odpowiednie aparaty, wagi oraz wyposażenie i metody pracy własnego laboratorium mikroanalizy.—

408 615.779.933:545.82 **ICHo**
Sawickaja I. M., Bruns B. P., Korobickaja G. A. (Wsiesojuznyj nauczno-issledowatielskij institut antibiotikow, Moskwa): **Fizykochemiczne metody oznaczania antybiotyków. II. O antronomie metodzie ilościowego oznaczania mannozydostreptomycyny.** „Fiziko-chimicheskie metody opriediellenja antibiotikow. II. Ob antronowom metodzie koliczestwiennowo opriediellenja mannozidostreptomycina”. Ž. Anal. Chim., t. 10, nr 2, marz.-kw. 55, s. 124; B5, 4 str., 2 wykr., 1 tabl., 4 poz. bibl. — Roztwór mannozydostreptomycyny daje z antronem w roztworze stężonego kwasu siarkowego zielone zabarwienie, proporcjonalne do ilości oznaczanego składnika. Z pomiaru ekstynkcji określa się ilość mannozydostreptomycyny. Autorzy opracowali nowy ulepszony wariant sposobu wykonania oznaczenia, zapewniający powtarzalność wyników w granicach $\pm 1,5\%$.

409 545.83:546.46.04 **ICHo**
Graue G., Marotz R., Zöhler A. (Materialprüfungsanstalt der Hüttenwerke Phoenix A. G., Duisburg): **Oznaczanie magnezu w żelazie.** „Die Bestimmung des Magnesiums im Eisen”. Angew. Chem., t. 67, nr 4, luty 55, s. 123; A4, 3 str., 2 wykr., 3 tabl., 17 poz. bibl. — Dla pewnych gatunków żelaza lanego ważna jest możliwość oznaczania magnezu w ilościach do 0,01%. Opracowano metodę oznaczania tak małych ilości magnezu. Strąca się ciężkie metale, zawarte w próbce, za pomocą wielosiarczku amonowego; resztę śladów pochłania się przez dodatek tlenochlorku cyrkonowego i strąca Mg przy użyciu 8-hydroksychinolini. Osad, po przemyciu, spalaniu

i ponownym rozpuszczeniu w HCl, bada się na drodze fotometrycznej (po dodaniu żółci tytanowej). W przeciągu 8 godzin można oznaczyć z dokładnością do $\pm 3\%$ 1 — 30 μg w 10 ml badanego roztworu. Na drodze spektralnej to samo oznaczenie zajmie 90 min. (dokładność $\pm 5\%$). Podano dokładny opis analizy.

410 546.86.04:545.822:547.633.6.09 **ICHo**
Nielsch W., Böltz G. (Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung Lauchenthal (Hohenzollern)): **Ekstrakcja i fotometryczne oznaczanie antymonu za pomocą rodaminu B.** „Zur Extraction und photometrischen Bestimmung des Antimons mit Rhodamin B.” Z. anal. Chemie, t. 143, Nr 4, 54, s. 264; A5, 8 str., 1 rys., 7 tabl., 14 poz. bibl. — Wykazano, że przy oznaczaniu Sb za pomocą rodaminu B należy użyć takiego rozpuszczalnika, który nie rozpuszcza barwnika, a rozpuszcza kompleks—Sb—rodamina B. Przy wytrąsaniu z benzenem ekstrakt jest mętny od wody i należy dodać metanolu przed użyciem do pomiarów fotometrycznych. Korzystniejsze jest używanie eteru izopropylowego. Ekstynkcja zależy od stężenia barwnika i kwasu w wodnej fazie. Należy więc dokładnie dozować odczynnik. Temp. pomiarów 18 — 30°. Maksimum ekstynkcji 550 — 560 m μ . Można oznaczać 20 — 500 μg . Sb. Prawo Beera zachowane.

411 546.681.04:546.72.04:541.123.5 **ICHo**
Blasius E., Negwer M. (Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg): **Oddzielenie małych ilości galu od żelaza za pomocą mocno alkalicznego wymiennika anionów.** „Trennung kleiner Mengen Gallium von Eisen mit einem stark basischen Anionenaustauscher”. Z. anal. Chemie, t. 143, Nr 4, 54, s. 257; A5, 2 str., 1 tabl., 7 poz. bibl. — Po przemyciu kolumny permututowej (permutyt ES) kwasem szczawiowym, przepuszcza się przez nią roztwór Fe i Ga. Obydwa jony zostają zatrzymane. Gal eluuje się roztworem wodorotlenku sodowego, a potem Fe kwasem azotowym. W eluacie pierwszym oznacza się Ga za pomocą hydroksychinolini, w drugim Fe wagowo jako Fe(OH)₃.

412 547.458.6:545.223:547.263.04 **ICHo**
Frisone G. J. (Lehigh University, Bethlehem, Pa.): **Oznaczanie alkoholu izopropylowego w dekstranie i roztworach dekstranu.** „Determination of isopropyl alcohol in dextran and dextran solutions”. Anal. Chem., t. 26, Nr 5, maj 54, s. 924; A4, 1 str., 3 tabl., 5 poz. bibl. — Oznaczenie polega na oddestylowaniu izopropanolu z próbki, rozpuszczonej w wodzie. W destylacie utlenia się izopropanol za pomocą 10% K₂Cr₂O₇ w 20% H₂SO₄ i oddestylowuje powstały aceton do mianowanego roztworu podjodynu, którego nadmiar odmiareczkuje się tiosiarczaniem. Możliwość oznaczenia od 0,0005 do 0,05% izopropanolu w dekstranie. Całkowity czas analizy ok. 45 minut. Metoda nadaje się do oznaczeń ruchowych.

413 547.881.04:545.82:669.71 **ICHo**
Erdey L., Vigh K. M., Mazor L. (Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest): **Oznaczanie małych ilości wanadu w aluminium i w glinach.** „Bestimmung kleiner Vanadiummengen in Aluminium und Tonerde”. Acta chim. hung. (Budapest), t. 4, Nr 2—4, s. 259; B5, 12 str., 5 tabl., 19 poz. bibl. — W stopach glinowych i w glinie hutniczym można oznaczać wanad fotometrycznie w postaci kompleksu fosfomolibdenianu V — o intensywnie żółtym zabarwieniu. Nie wielkie ilości wanadu, zawarte w glinach, przeprowadza się najpierw w kwaśnym roztworze (pH = 3) w dwuetylodwtio-karbaminian wanadu, oddziela przez ekstrakcję z chloroformem, a następnie rozkłada ten związek za pomocą mieszaniny kwasu azotowego z nadtlenkiem wodoru; przy czym sól wanadowa przechodzi do roztworu wodnego. Zagęszczony (wzbogacony) roztwór odparowuje się do sucha, wanad oznacza się fotometrycznie w postaci fosfomolibdenianu lub fosfowolframanu.

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI A. Kwasy, Zasady, Sole, Chemikalia

414 661.321 **ICHo**
Gorbaniew A. I.: **Otrzymywanie sody z siarczanu sodu metodą gazowej redukcji.** „Połuczenje sody iz sulfata natrja mietodom gazowowo wosstanowlenja”. Ž. prikl. Chim., t. 27, Nr 8, sierp. 54, s. 804; B5, 11 str., 2 rys., 4 wykr., 2 tabl., 14 poz. bibl. — Praca poświęcona badaniom nad przeróbką Na₂SO₄ na Na₂CO₃ metodą redukcji Na₂SO₄ przy pomocy czystego tlenku węgla. Znaleziono optymalne warunki redukcji tlenkiem węgla posłużyły jako dane wyjściowe do badań redukcji Na₂SO₄ gazem powietrzno-generatorowym i półwodnym.

- 415 661.258.004.8 **IchO**
Gazy odlotowe z fabryki kwasu siarkowego. „Acid-plant exit gases”. Chem. Trade J., t. 135, Nr 3506, sierp. 54, s. 417; A5, 1 str. — W fabryce kwasu siarkowego w Avonmouth, produkującej 400 t. kwasu dziennie, uruchomiono oddział przeróbki gazów odlotowych. Gazy, po usunięciu SO_3 w stężonym kwasie siarkowym, są przemylwane dla odzyskania SO_2 . Oddział ten dzieli się na 3 sekcje. W pierwszej gazy odlotowe w ilości 32,500 stóp sześć./min. są przemylwane roztworem siarczynu — dwusiarczynu amonu; SO_2 zostaje zaabsorbowane. W drugiej roztwór ten jest traktowany kwasem siarkowym, dając SO_2 i roztwór siarczynu amonu. W trzeciej siarczan amonu krystalizuje i zostaje wysuszony. Podano opis procesu i aparatury.
- 416 669.094.24:546.33.09 **IchO**
 Sittig M. (Ethyl Corp. New York): **Miejsce sodu w nowoczesnej technologii metali.** „The place of sodium in the new metals technology”. Chem. Engng. Progr., Nr 9, wrześ. 54, s. 457; A4, 3 str. 1 fot., 1 rys., 3 tabl., 8 poz. bibl. — Omówiono zastosowanie metalicznego sodu w technologii metali; najczęściej stosuje się sól do redukcji soli innych metali, takich jak Ti, Zr, Th, V, Nb, Ta, Mo, U. Zastosowanie związków sodu do procesów wykańczających. Inne zastosowania Na (jako czynnik zwilżający, do odtleniania i odsiarczania metali i stopów, jako składnik stopów, czynnik suszący, czynnik przenoszący ciepło itp.).

VI B. Nawozy sztuczne

- 417 661.632.1 **IchO**
 Biełopolski A. P., Szpunt S. J., Szulgina M. N.: **Wykorzystanie wykresów czteroskładnikowego układu $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ w produkcji nawozów fosforowych z fosforytów Kara-tau.** „Ispolzowanie poluchennych diagram czetwernoj sistemy $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ w proiswodstwie fosfornych udobrenij iz fosforitow Kara-tau”. Ż. prikl. Chim., t. 37, Nr 5, maj 54, s. 493; B5, 8 str., 4 wyk., 3 tabl., 5 poz. bibl. — Mając do dyspozycji różne izotermny czteroskładnikowego układu $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ można określić przebieg krystalizacji soli przy oziębianiu fazy ciekłej superfosfatu otrzymanego z fosforytu Kara-tau. Po ochłodzeniu do 50 lub 25°C krystalizuje jedynie fosforan jednopotasowy. Sole magnezowe pozostają w roztworze. Zawartość MgO w surowcu wyjściowym wpływa na ilość krystalizującego fosforanu jednopotasowego.

VI. D. Szkło, Emalie, Mat. Ogniotrwałe, Cement itp.

- 417 666.942:628.511.004.14 **IchO**
 Hull W. Q., Hass P. (Permanente Cement Co., Oakland, Calif.); Franklin P.: **Nowoczesna produkcja cementu portlandzkiego.** „Modern portland cement production”. Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 5, maj 54, s. 830; A4, 13 str., 11 fot., 3 rys., 7 tabl., 49 poz. bibl. — Produkcja cementu portlandzkiego w USA silnie wzrosła w ostatnich latach i wynosiła w 1953 r. 260.000.000 barrels w porównaniu do 8.000.000 bar. w 1900 r. i 101.000.000 bar. w 1945 r. Wzrost produkcji tłumaczy się uniwersalnością cementu portl. jako materiału konstrukcyjnego i względną łatwością jego użycia. Fabryka w San Jose, Calif. jest dużą i nowoczesną cementownią. Posiada ona pięć pieców obrotowych o średnicy 12 stóp i długości 450 stóp, stosując proces mokry, którego dużą zaletą jest odzyskiwanie i użytkowanie pyłu. Pył osadzany jest w 8 wielkich pionowych elektrofiltrach, uzupełniany gliną do koniecznego składu i zawracany do pieców obrotowych. W rezultacie atmosfera jest czysta, a pył skutecznie wykorzystany.

- 418 661.882.2 **IchO**
Produkcja dwutlenku tytanu. „The production of titanium dioxide”. Industr. Chemist., t. 30, nr 359, grud. 54, s. 602; A4, 7 str., 10 fot., 1 rys. — Opis nowo-uruchomionej fabryki dwutlenku tytanu z ilmenitu $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$. Ilmenit rozpuszcza się w kwasie siarkowym i otrzymuje roztwór siarczynu tytanu i żelaza. Przez przechłodzenie roztworu powoduje się krystalizację siarczynu żelaza, który się odsadza. Roztwór siarczynu tytanu oczyszcza się i hydrolizuje, utrzymując roztwór w stanie wrzenia. Wytrącony tlenek tytanu przemylwa się i kalcynuje w temperaturze do 1000°C. Opis stosowanej aparatury.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

A. Paliwa naturalne i Syntetyczne, Smary

- 419 620.197.6:547.395—162.1 **IchO**
 Skorcelletti W. W., Buchbindier A. J., Piskorski W. Je.: **Badania smarów cienkowarstwowych służących do ochrony wy-**

robów stalowych. „Issledowanie tonkoslojnych smazok dla chranienija stalnych izdielij”. Ż. prikl. Chim., t. 27, Nr 4, kw. 54, s. 454; B5, 2 str. 2 tabl., 1 poz. bibl. — Smary przeciwdzwonne, zawierające oleinian glinu, naniesione cienką, prawie niewidoczną warstwą na powierzchnię wyrobów, nie ustępują co do ochronnej własności grubej warstwie gęstego smaru, zawierającego 60% oleju wazelinowego i 40% wazeliny.

- 420 655.547:62.004.8(437) **IchO**
 Stepina V.: **Wykorzystywanie odpadków z rafinerii ropy naftowej w CSR.** „Über die Verarbeitung einiger Abfallprodukte aus Mineralolraffinerien der CSR”. Chem. Techn., t. 6, Nr 11, list. 54, s. 608; A4, 3 str., 4 tabl., 7 poz. bibl. — Druga część artykułu omawiającego wykorzystywanie odpadków z rafinerii ropy mianowicie: żywic kwaśnych, ekstraktów i odpadkowych ziem bielących. Ekstrakt z metody „duosol” przerabia się na asfalt wzgl. dodatki upłynniające asfalt, następnie można go wykorzystać do produkcji smarów i zmiekczaczy dla syntetycznego kauczuku. Zużyte ziemie bielące po wysuszeniu i wyżarzeniu odzyskują 50% swojej aktywności i mogą być ponownie użyte wzgl. robi się próby nad zastosowaniem ich do spulchniania twardych gleb.

VII B. Przerób Produktów Suche Destylacji

- 421 547.821:668.735 **IchO**
 Boyle J. L.: **Produkcja zasad pirydynowych.** „The production of pyridine bases”. Industr. Chemist., t. 29, Nr 341, czerw. 53, s. 251; A4, 3,5 str., 2 wyk., 4 poz. bibl. — Omówiono znaczenie pirydyny dla współczesnego przemysłu barwników, farmaceutyków i in. Podano schemat otrzymywania z surowej solvent-nafty, związki towarzyszące pirydynie w jej frakcji, sposób rozdzielania zasad pirydynowych i ich suszenie.

VII C. Masy Plastyczne, Gumy.

- 422 677.46:531.719.24 **IchO**
 Gizycki E. (Mentone, Australien): **Stereomikroskop do badania włókien.** „Faseruntersuchung durch Stereomikroskopie”. Melland Textilber., r. 35, Nr 3, 54, s. 263; A4, 1,5 str., 3 fot. — Opisano tani i prosty sposób przystosowania mikroskopu binokularnego do obserwacji trójwymiarowej i stereoskopowej fotografii. Sporządza się mianowicie przesłony, które przesłaniają połówki soczewek okularów. W ten sposób uzyskuje się plastyczne widzenie nawet przy bardzo dużych powiększeniach. Opisano dokładnie sposób wykonania przesłon i zastosowanie do fotografii.

- 423 677.47:537.221:677.021 **IchO**
 Hayek M.: **Czynniki antystatyczne. Specyficzne różnice w działaniu.** „Anti-static agents. Peculiar differences in effects”. Amer. Dyestuffs Rep., Nr 43, 54, s. 368. — Celem większości stosowanych środków antyelektrostatycznych jest zwiększenie przewodnictwa włókien. Fosforany alkilów chłonec wodę w niskich wilgotnościach są dobrymi środkami antyelektrostatycznymi dla orlonu, jednak okazuje się, że działają one wręcz odwrotnie w przypadku bawełny, zwiększając jej elektryzację. Omówiono różne typy preparacji antyelektrostatycznych tak z punktu widzenia ich działania jak i możliwości zastosowania. (wg Brit. Ray. a. Silk. J., t. 31, Nr 363, 54, s. 80, 0,5 str.).

- 424 677.46:667.03 **IchO**
 Filatow G. M.: **Zastosowanie klejenia jedwabiu olejeniem.** „Zamienia szlichtowanija szelka zamasiwaniem”. Tekst. Promyszl., Nr 10, 54, s. 52; A4, 0,5 str. — Pracownicy f-ki „Krasnaja Krutiliszcica” opracowali nową technologię przerobu jedwabiu sztucznego na krepę, eliminując operację klejenia jedwabiu. Klejenie jako proces długi i wymagający dodatkowych surowców zastąpiono olejeniem jedwabiu preparatem „stearoks-6”, tworzącym błonkę, zabezpieczającą nitkę jedwabiu przed mechacieniem się. Proces olejenia prowadzi się na konusiarkach.

- 425 679.57:66.16 **ITSz**
 Shapiro L.: **Polimery emulsyjne dla przemysłu włókienniczego.** „Emulsion polymers for the textile industry”. Amer. Dyest. Rep. t. 43, Nr 5, 54, s. 132; A4, 9 str., 1 fot., 8 wyk., 1 tabl., 10 poz. bibl. — Po omówieniu metod otrzymywania związków

wielkocząsteczkowych wskazano kierunki zastosowań polimerów w przemyśle włókienniczym. Zwraca się uwagę na fakt, że związki te służą nie tylko dla ułatwienia przerobu włókien syntetycznych (kwas polimetakrylowy i alkohol poliwinylowy jako klejonki dla poliamidów) ale i dla uszlachetnienia przędzy i materiałów z włókien naturalnych (uodpornianie na ogień tkanin bawełnianych przez pokrywanie kopolimerami chlorku winylidenu, regulacja skurczu wełny przez użycie specjalnych dyspersji polibutadienu itp.). Artykuł omawia ponadto typy polimerów używanych do produkcji materiałów „nie tkanych”.

426 677.46:677.47:677.051.7

ITSz

Meredith R.: **Wpływ szybkości rozciągania na charakterystykę mechaniczną jedwabiu wiskozowego, octanowego i nylonu.** „The effect of rate of extension on the tensile behavior of viscose and acetate rayons, silk and nylon”. Shirley Institute Memoirs, t. 16, 52—53, s. 247; A5, 13,5 str., 3 rys., 5 wyk., 2 tabl., 18 poz. bibl. — Badano zachowanie się włókien sztucznych i syntetycznych przy różnych szybkościach rozciągania i wpływ tej szybkości na wytrzymałość włókien i ich wydłużenie przy zerwaniu. Opisano urządzenia stosowane do tych badań. Stwierdzono, że wytrzymałość włókien jest zawsze najwyższa w przypadku maksymalnych szybkości rozciągania i jest w przybliżeniu zależna liniowo od logarytmu szybkości rozciągania włókien z wyjątkiem włókien octanowych.

427 677.463:667.0/3/088.8/

ITSz

Dixon J. K., Woodberry N. T. (American Cyanamid Comp., New York): **Animalizacja celulozy.** „Animalization of cellulose”. Opis patentowy amerykański Nr 2.654.715.6.10.53. — Patent omawia metodę animalizacji włókna wiskozowego, polegającą na wprowadzeniu do wiskozy kationoaktywnego koloidalnego roztworu żywicy amino-triazynowo-aldehydowej. Dalsza obróbka włókna jest taka sama jak w procesie wiskozowym.

428 667.722:679.59 p.678.842

ITSz

Glaser M. A. (Midland Industrial Finishes Co.): **Zastosowanie silikonów do powłok ochronnych.** „Silicone in Protective Coatings”. Ind. Engng. Chem., t. 46, Nr 11, list. 54, s. 2334; A4, 8 str., 7 fot., 6 tabl., 26 poz. bibl. — Omówiono sposoby otrzymywania monomerów krzemowo-organicznych oraz polisiloksanów ze szczególnym uwzględnieniem polifenylometylosiloksanów. Podano własności emalii na podstawie lakieru silikonowego i pyłu glinowego oraz przytoczono szereg innych pigmentów stosowanych do silikonowych emalii żaroodpornych. Omówiono też zagadnienie modyfikowania żywic polisiloksanowych innymi organicznymi żywicami lakierniczymi wymieniając te spośród nich, które mogą zostać użyte do ww. celu. Poruszono sprawę stosowania sykatyw oraz ich wpływ na własności błony lakieru silikonowego. Podano wiele przykładów zastosowań silikonów w technice (elektrotechnika, hydrofobizacja materiałów budowlanych itd.).

429 679.574.125.1.02:p.678.743.22.02:
66.095.262.3.p.678.048

ITSz

Iloff A. (VEB Chemische Werke Buna): **Nowe osiągnięcia w dziedzinie polichlorku winylu (pcw).** „Neuere Entwicklungen auf dem Polyvinylchlorid-(PVC)-Gebiet”. Plaste u. Kautschuk, t. 1, Nr 8, sier. 54, s. 178; A4, 3 str., 1 tabl. — W ostatnich latach przeprowadzono próby polimerizacji peretkowej chlorku winylu, które dały polimer o znacznie wyższej czystości niż otrzymywane dotychczas metodą emulsyjną. Zakłady Buna w NRD opracowały metodę otrzymywania peretkowego pcw, który odznacza się lepszymi własnościami, zwłaszcza elektrycznymi. Jako stabilizatory termiczne wypróbowano związki ołowiu i cyny; prowadzi się dalsze badania nad zastosowaniem lepszych substancji.

430 677.722.0.33.2:679.577.2.p.678.675.06

ITSz

Kern W. (Leuna): **Lakier L 51 do drutu.** „Drathlack L 51”. Plaste u. Kautschuk, t. 1, Nr 7, lip. 54, s. 159; A4, 0,5 str. — Opracowany w zakładach Leuna nowy lakier L 51 ma cenne własności mechaniczne, chemiczne i elektryczne. Przez dodatek poliamidów żywice lakierniczych osiągnięto wybitną elastyczność i dobrą przyczepność do drutu aluminiowego co umożliwia zastosowanie tak izolowanych drutów zamiast drutów miedzianych w izolacji bawełnianej. Wynalazek pozwolił na znaczne oszczędności miedzi oraz zmniejszenie wagi motorów i innych maszyn elektrycznych.

431 679.5.029.2:p.678.5/8:p.678.029.76

ITSz

Bryan J. H. (W. Canning and Co., Ltd): **Wykańczanie tworzyw sztucznych.** „The finishing of plastics”. Plast. Inst. Trans. (Londyn), t. 22, Nr 49, lip. 54, s. 180; A5, 8,5 str. — Szczegółowo omówiono sposoby polerowania szeregu tworzyw sztucznych oraz stosowane do tego celu urządzenia. Tworzywa poleruje się inaczej niż metale, przy czym materiały termoplastyczne wymagają większej uwagi przy obróbce ze względu na możliwość grzania się i mięknienia. Podano sposób polerowania takich tworzyw, jak żywice fenolowoformaldehydowe, azotan celulozy i tworzywa na podstawie kazeiny (galalit). Omówiono też polerowanie w bębnach obrotowych, które niekiedy jest ekonomiczniejsze od obróbki pojedynczych przedmiotów. Zautomatyzowanie polerowania może być stosowane tylko przy pewnych typach wyrobów.

432 66.061.52:546.264.09

ICHo

Francis A. W. (Socony-Vacuum Oil Co., Paulsboro, N. J.): **Ekstrakcja ciekłym dwutlenkiem węgla jako rozpuszczalnikiem.** „Solvent extraction with liquid carbon dioxide”. Industr. Engng. Chem., t. 47, nr 2, luty 55, s. 230; A4, 4 str., 10 wyk., 1 tabl., 24 poz. bibl. — Niezwykła zdolność mieszania się oraz niska cena ciekłego CO₂ skłoniły do zastosowania go w ekstrakcji mieszanin węglowodorów. Sporządzono układy trójskładnikowe z ciekłym CO₂ i ko-rozpuszczalnikiem. Ko-rozpuszczalniki rozcieńczają olej i zwiększają jego rozpuszczalność w dwutlenku węgla, ułatwiając prowadzenie następczej podwójnej ekstrakcji lub jednoczesnej podwójnej ekstrakcji przy użyciu 3 ciekłych warstw. Ciekły CO₂ może służyć do zwiększania rozpuszczalności oleju w zwykłych rozpuszczalnikach oraz do odzyskiwania nietlonych rozpuszczalników z oleju przez reekstrakcję zamiast destylacji. Podano 132 ko-rozpuszczalniki i ich własności.

433 547.458.8

IWSS

Pikler A., Jambrich M., Bajzová A.: **Zagadnienie wytrącania hemiceluloz.** „K' otázke izolácie hemicelulózu”. Chem. Zvesti, t. 9, nr 1, 55, s. 53; B5, 9,5 str., 5 wyk., 9 tabl. — Opisano próby wytrącania hemiceluloz z ługów produkcyjnych przy wyrobie sztucznego włókna. Przeprowadzono próby wytrącania przez dodanie niektórych substancji chemicznych, jak glinian sodu, siarczan miedzi i inne oraz przez adsorpcję w kolumnie wypełnionej wapnem lub węglanem aktywnym. Zbadano skuteczność tych sposobów wytrącania hemicelulozy. Zbadane przez autorów metody pozwalają usunąć ok. 70% hemiceluloz z ługów.

434 677.1:389.1

IWSS

Sadukowa F. Ch.: **O odkształcaniu włókien przy rozciąganiu.** „O deformaciji tekstilnih volokon pri rastiaženji”. Tekstil. Promysl., nr 2, 54, s. 30; A4, 5 str., 1 rys., 2 wyk., 3 tabl., 5 poz. bibl. — Przy charakterystyce włókien prócz dotychczas mierzonych wielkości: wydłużenia i wytrzymałości, wzięto pod uwagę trzy rodzaje odkształceń — sprężyste (znikające natychmiast po ustaniu naprężenia), elastyczne (znikające powoli) i plastyczne (nie znikające). Opisano dynamometr, skonstruowany dla pomiarów odkształceń, oraz wyniki badań niektórych włókien naturalnych, sztucznych i syntetycznych.

435 615.724.8:547.387.12

ICHo

Vargha L., Toldy L., Lendvay S. (Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest): **Badania nad lekami przeciwegrzulicznymi. II. Pochodne i związki analogiczne do kwasu para-aminosalicylowego.** „Untersuchungen über Antituberkulatica. II. Para Amino-Salicylsäure Derivate und Analoge”. Acta chim. Hung. (Budapest), t. 4, nr 2—4, 54, s. 345; B5, 9 str., 2 tabl., 14 poz. bibl. — Zsyntetyzowano i zbadano mikrobiologicznie i farmakologicznie 12 związków, pochodnych lub analogicznych do kwasu p-amino-salicylowego. Wszystkie zbadane związki wykazały słabsze działanie przeciwegrzuliczne niż PAS. Wyniki zestawiono w dwóch tablicach.

436 547.536—023:661.728:62.004.8

ICHo

Profft E., Buchmann G.: **Syntezy z pomocą p-cymenu, produktu odpadowego przy produkcji celulozy sulfitowej.** „Synthesen mit p-Cymol, einem Abfallprodukt bei der Sulfitzellstoffherstellung”. Chem. Techn., t. 7, nr 3, marz. 55, s. 138; A4, 8 str., 3 tabl., 23 poz. bibl. — p-Cymen można uzyskiwać przy produkcji celulozy metodą sulfitową w ilościach 1,4—3,4 kg/tone. Podano własności p-cymenu, metody jego otrzymywania i zastosowanie. Opisano szereg syntez z p-cymenem, poprzez sul-

fochlorek p-cymenu i 2-chlorometylo-p-cymen, w wyniku których otrzymano nowe związki, czynne farmakologicznie. Szczególnie czynne okazały się estry aminoetylowe i dwuetyloaminoetylowe kwasu cymylooctowego, Eter pentachlorofenyl- (1-metylo-4-izopropylbenzylowy) i jego pochodne tróchlorowe wykazują działanie insekto- i grzybobójcze.

437 679.577.2:p.678.675 ITSz
:679.5.023.8:p.678.027.74

Griffiths L. (Imperial Chemical Industries, Ltd., Plastics Division), Munns M. G. (Projectile and Engineering Co., Ltd.): **Wtrysk poliamidów ze specjalnym omówieniem kształtu dyszy.** „Injection moulding of polyamides with particular reference to nozzle design”. Brit. Plastics, t. 27, nr 9, wrześ. 54, s. 352; A4, 4 str., 1 fot., 4 rys., 2 tabl., 4 poz. bibl. — Podano warunki wtryskowego formowania poliamidów (własności tłoczywa, szybkość wtrysku, sposób ustalania i kontroli temperatury). Szczegółowo zbadano wpływ kształtu dyszy (rozmięszczenia i ilości filtrów, wymiarów ustnika) na dopuszczalny zakres temperatur w cylindrze. Podano optymalne wymiary ustnika, tzn. wymiary przy których zakres temperatur wtrysku jest największy.

IX. C. Aparatura fabryczna

438 66.047:661.522 IChO

Suszenie siarczanu amonowego. „Drying of ammonium sulphate”. Industr. Chemist, t. 29, nr 346, list. 53, s. 535; A4, 2 str., 2 fot., 1 rys. — Opisano suszarnię obrotową, posiadającą na wewnętrznej powierzchni bębna „żaluzje”, przez które wdmuchiwane jest gorące powietrze. Podano wyniki prób nad suszeniem w tym aparacie siarczanu amonowego. Urządzenie charakteryzuje się dość niskim zużyciem energii cieplnej i mechanicznej nie obniżając wartości produktu.

439 621.929—52 IChN

Reich O.: **Automatycznie sterowany, periodycznie pracujący mieszalnik w ciągłym procesie fabrycznym.** „Automatisch gesteuerte Chargenmischer im kontinuierlichen Fabrikationsfluss”. Chem. Industr., t. 6, nr 5, maj 54, s. 276; A4, 2,5 str., 2 rys. — Omówiono trudności związane z włączeniem jednostkowego procesu mieszania do ogólnego toku jakiegokolwiek ciągłego procesu technologicznego. Z uwagi na dokładne wymieszanie składników, musi ono odbywać się periodycznie. Celem zabezpieczenia jednak ciągłości procesu wprowadzono pełną, czterostopniową automatykę na tym odcinku produkcji, regulującą: 1) opróżnienie bunkra pierwotnego, 2) dozowanie składników, 3) właściwe mieszanie, 4) napełnianie i opróżnianie końcowego bunkra z mieszanką. Odpowiedni system blokowania gwarantuje niezawodne współdziałanie wszystkich czterech stopni. Podano szkic urządzenia.

440 66.047.9:535.61—1 IChN

Déribéré M.: **Rozwój suszarnictwa promieniami podczerwonymi w przemyśle chemicznym.** „Evolution du séchage par rayonnement infra-rouge dans l'industrie chimique”. Industr. chim., t. 41, nr 440, marz. 54, s. 77; A4, 0,5 str., 5 poz. bibl. — Zasady budowania i eksploatacji suszarni ogrzewanych promieniami podczerwonymi. Ogólne i szczegółowe zastosowanie suszarni tego typu. Uzyskiwane wydajności leżą w granicach 0,3—1,3 kg odparowanej wody na 1 kWh zużytej energii.

441 66.067.53 IChO

Wielostopniowe wirówki z mechanicznym posuwem materiału. „Multi-stage, push-type centrifuges”. Industr. Chemist, t. 30, nr 349, luty 54, s. 78; A4, 1,5 str., 1 fot., 1 rys. — Opis wirówki, której wirnik składa się z trzech koszy sitowych o różnych średnicach i zachodzących na siebie. Suszony materiał doprowadza się w sposób ciągły do kosza o średnicy najmniejszej; stąd przesuwa się kolejno do koszy większych. Omówiono zasadę przesuwu, nie podano jednak rozwiązania konstrukcyjnego. Przedyskutowano zasadę pracy i wady stosowanej do tej pory wirówki jednostopniowej.

IX. D. Materiały Konstrukcyjne

442 679.5.06:p.678.5/8: ITSz
:p.678.06:621.882.082

Kuntze A.: **Gwinty prasowane lub wycinane w wyrobach z tłoczyw.** „Gepresste oder geschnittene Gewinde in Pressstoff-ferzeugnissen”. Plaste u. Kautschuk, t. 1, nr 1, stycz. 54, s. 8; A4, 1 str., 1 fot., 2 tabl. — Połączenia śrubowe z tłoczyw, formowane w prasach lub nacinane, nie ustępują w wielu wypadkach połączeniom metalowym. Należy zakwestionować celowość częstego jeszcze zaprasowywania gwintów metalowych w rozmaite przedmioty z tłoczyw. Autor podał w tekście wytrzymałości połączeń śrubowych z gwintem metrycznym o średnicy od 3—8 mm z rozmaitych tworzyw, głównie fenolowych warstwowych.

443 679.5—419.06:p.678.5/8—419: ITSz
:p.678.06:621.9—233.6

Keil A. (Wiederitzsch, bei Leipzig): **Łoża obrabiarek z tworzyw sztucznych.** „Gleitbahnen aus Plasten, insbesondere für Werkzeugmaschinen”. Plaste u. Kautschuk, t. 1, nr 8, sierp. 54, s. 183; A4, 1,5 str., 2 rys., 4 fot. — Tworzywa sztuczne nadają się doskonale na łoża (wodzidła) rozmaitych obrabiarek, w których występuje powtarzający się ruch posuwisty. Dzięki pewnej elastyczności tworzyw części nie ulegają tak szybkiemu ścieraniu jak na łożach metalowych. Smarowanie jest łatwiejsze dzięki zdolności tworzyw do powierzchniowego wchłaniania smaru. Najczęściej stosuje się tworzywa warstwowe z tkaniny i żywicy w postaci listew przyklejonych lub przy-mocowanych śrubami do stołu maszyny. Podano kilka przykładów stosowania ww. przy różnych maszynach.

444 679.562:p.678.632—19: ITSz
:p.678.046.36

Mader R. (Vozkumny ustaw wyuziti plastickych hmot): **Faolit.** „Faolit”. Chem. prumysl, t. 4, (29), nr 7, lip. 54, s. 262; A4, 3 str., 3 tabl., 4 fot. — Omówiono zależność odporności chemicznej i wytrzymałości mechanicznej faolitu od rodzaju azbestu i dodatku innych wypełniaczy. Dodatek grafitu oraz lakierowanie podwyższają kwasoodporność faolitu. Podane są niektóre dane potrzebne konstruktorowi dla używania faolitu.

445 679.5:p.678.5/8.01 ITSz

Seymour R. B. (Atlas Mineral Products Co. Mertztown, Pennsylvania): **Praktyczne wskaźniki chemicznie odpornych mas plastycznych.** „Practical indices for chemical resistant plastics”. Soc. Plastics Engrs. J., t. 10, nr 1, stycz. 54, s. 14; A4, 2 str., 1 fot., 1 tabl., 15 poz. bibl. — Dane dotyczące własności fizycznych i chemicznych różnych tworzyw sztucznych podawane są często w katalogach w sposób niejednoznaczny i nie mogą służyć projektantowi jako podstawa do wyboru odpowiedniego tworzywa. W artykule podano w sposób tabelaryczny porównanie ceny, własności fizycznych (c. wł., wytrzymałość konstrukcji, wytrzymałość mechaniczną i cieplną) oraz chemicznych (odporność na działanie rozpuszczalników organicznych, soli, alkaliów, kwasów oraz tlenu) około 30 konstrukcyjnych tworzyw sztucznych i kilku tworzyw naturalnych. Różnice we własnościach tworzyw ujęto wg systemu liczbowego od 1 do 10. Praktycznie ocena przydatności tworzywa do budowy aparatury przemysłowej polega na porównaniu sumy wartości liczbowych, określających własności fizyczne i chemiczne materiału. Podano przykładowo ocenę kilku tworzyw wg powyższej tabeli.

446 66.017:666.51 IChO

Schmidt O. H.: **Twarda porcelana jako tworzywo aparaturowe.** „Hartporzellan im chemischen Apparatebau”. Chem. Techn., t. 6, nr 11, list. 54, s. 596; A4, 6 str., 13 fot., 1 rys., 2 wykryt., 1 tabl., 6 poz. bibl. — Omówiono najważniejsze gatunki porcelany, stosowanej do budowy aparatury chemicznej, ich odporność na korozję w porównaniu ze stopami metalicznymi, własności termiczne i mechaniczne. Podano liczne przykłady zastosowania porcelany do budowy zaworów, reaktorów, wszelkiego rodzaju kształtek i rur, mieszadeł, wień itp.



Książki nadesłane

E. Treпка i J. Łukoś — **Technologia Farbiarstwa**. PWN, Warszawa 1954, str. 318. Cena zł 28.30 (w oprawie).

Praca omawia właściwości stosowanych w przemyśle włókien, operacje bielenia i inne wstępne czynności poprzedzające barwienie, właściwości barwników oraz środków pomocniczych. Specjalny rozdział poświęcono aparaturze stosowanej w farbiarniach, podając ostatnie cechy maszyn i urządzeń. Książka przeznaczona jest dla studentów oraz pracowników przemysłu farbiarskiego.

A. V. Blom — **Organiczne powłoki ochronne. Teoria i praktyka** (tłum. z angielskiego A. Szuchnik). PWT, Warszawa 1954, str. 200. Cena zł 23.50 (w oprawie).

W książce omówiono zagadnienia dotyczące najnowszych osiągnięć teoretycznych i praktycznych z dziedziny wytwarzania oraz stosowania materiałów kryjących różnych typów. Podano również metody badania powłok ochronnych stosowanych w praktyce. Książka przeznaczona jest dla magistrów, inżynierów i techników zajmujących się zagadnieniem powłok ochronnych.

A. G. Kasatkin — **Podstawowe procesy i aparaty w technologii chemicznej** (tłum. z rosyjskiego J. Borysowski, T. Czarnota, Cz. Krepiski, B. Młodziński i A. Selecki). PWT, Warszawa 1954 str. 708. Cena zł 84.60 (w oprawie).

Książka omawia procesy hydrodynamiczne, przenikanie ciepła i procesy cieplne, procesy dyfuzyjne, destylację i rektyfikację, sorpcyjne metody rozdzielania mieszanin gazowych, ekstrakcję, suszenie, procesy termodynamiczne i procesy mechaniczne. Książka przeznaczona jest dla pracowników naukowych, studentów oraz personelu inżynierjno-technicznego zatrudnionego w przemyśle chemicznym.

Praca Zbiorowa — **Chemiczna obróbka włókien, Tom II Barwienie i drukowanie**. PWT, Warszawa 1954, str. 282 Cena zł 33.— (w oprawie).

W pracy omówiono podział, charakterystykę i zastosowanie barwników używanych w przemyśle włókienniczym i opisano sposoby barwienia różnych rodzajów włókien oraz metody drukowania tkanin. Książka przeznaczona jest dla mistrzów, techników i inżynierów zatrudnionych w wykończalniach przemysłu włókienniczego.

Praca Zbiorowa — **Chemiczna obróbka włókien, Tom III Wykończalnictwo**. PWT, Warszawa 1953, str. 208. Cena zł 24.50 (w oprawie).

W książce omówiono technologię ostatecznego wykończalnictwa tkanin i dzianin oraz stosowane środki apreterskie i impregnacyjne, ponadto omówiono metody i przyrządy kontroli oraz automatycznej regulacji procesów wykończalniczych. Książka przeznaczona jest dla techników i inżynierów zatrudnionych w wykończalniach w przemyśle włókienniczym.

H. Grynberg, M. Ługowska i I. Zarzycki — **Analiza techniczna w przemyśle tłuszczowym**. PWT, Warszawa 1954, str. 270. Cena zł 22.—

W książce podano opis analiz stosowanych w przemyśle tłuszczowym ze szczególnym uwzględnieniem kontroli laboratoryjnych w olejarniach, rafineriach, utwardzalniach, fabrykach margaryny, fabrykach mydła, wytwórniach kwasów tłuszczowych i gliceryny oraz w fabrykach kleju kostnego i skórno. Książka przeznaczona jest dla laborantów i techników zatrudnionych w przemyśle tłuszczowym.

J. Pieniążek — **Tworzywa sztuczne w aparaturze chemicznej**. PWT, Warszawa 1953, str. 168 Cena zł 12.40

Podano technologię tworzyw sztucznych oraz ich własności fizyczne, mechaniczne, termiczne i chemiczne. Opisano przetwórstwo tworzyw sztucznych i ich zastosowanie w budowie aparatury chemicznej. Książka przeznaczona jest dla konstruktorów i użytkowników aparatury chemicznej oraz techników zatrudnionych w przemyśle chemicznym.

A. Rakowski i M. Knopf — **Mechanizacja fabryki farb i lakierów**. PWT, Warszawa 1953, str. 50. Cena zł 3.50

Omówiono możliwości zmechanizowania transportu i procesów produkcyjnych w fabryce farb i lakierów. Książka przeznaczona jest dla wykwalifikowanych robotników i techników zatrudnionych w przemyśle farb i lakierów.

E. Schneider — **Winidur. Własności, obróbka, zastosowanie**. PWT, Warszawa 1954, str. 54. Cena zł 4.50.

Omówiono własności, obróbkę mechaniczną i termiczną winiduru ze specjalnym uwzględnieniem jego zastosowania jako tworzywa do budowy aparatury w przemyśle chemicznym. Książka przeznaczona jest dla mistrzów i techników zatrudnionych w przemyśle chemicznym oraz dla innych pracowników przemysłu zainteresowanych zastosowaniem i obróbką winiduru.

T. Glazer — **Zakłady koksochemiczne. Wskazówki bezpieczeństwa pracy**. PWT, Warszawa 1954, str. 115. Cena zł 7.80.

Książka omawia zagadnienia bezpieczeństwa i higieny pracy w przemyśle koksochemicznym z uwzględnieniem ochrony przeciwpożarowej i jest przeznaczona dla personelu techniczno-kierowniczego, inżynierów i techników bezpieczeństwa i higieny pracy oraz zakładowych społecznych inspektorów pracy.

J. Ilgner — **Sucha destylacja drewna. Wskazówki bezpieczeństwa i higieny pracy**. PWT, Warszawa 1954, str. 56. Cena zł 3.—

Broszura zawiera wskazówki dotyczące bezpieczeństwa i higieny pracy przy przeprowadzaniu procesu suchej destylacji drewna. Przeznaczona jest dla inspektorów pracy, personelu bhp, techników i robotników zatrudnionych w przemyśle suchej destylacji drewna.

W. Riedl — **Jak mierzyliśmy ciśnienie i temperatury w przemyśle**. PWT, Warszawa 1954, str. 30. Cena zł 3.—

Przystępnie wyjaśniono na czym polega pomiar ciśnienia i temperatury oraz podano zasady działania, konstrukcji, sposobu obsługi i montażu aparatury służącej do pomiaru temperatury i ciśnienia. Książka przeznaczona jest dla robotników zatrudnionych w różnych gałęziach przemysłu.

W. Kielcew i P. Tesner — **Sadza. Własności, produkcja i zastosowanie**. (tłum. z rosyjskiego J. Bruss). PWT, Warszawa 1953, str. 176. Cena zł 13.80.

W książce omówiono współczesne metody badań i podano szczegółowe dane o własnościach fizykochemicznych różnych rodzajów sadzy. Opisano metody produkcji i zastosowanie sadzy w przemysłach: gumowym, farb i lakierów oraz poligraficznym. Książka przeznaczona jest dla inżynierów i techników zatrudnionych przy produkcji sadzy i w gałęziach przemysłu stosujących sadzę oraz dla pracowników naukowych.

Przegląd niechemicznej prasy technicznej

O badaniach radzieckich w dziedzinie włókien poliamidowych

W nr 5 (wrzesień—październik) 1954 r. „Przemysłu Włókienniczego” w artykule J. Wiśniewskiego omówiono prace badawcze naukowców radzieckich w zakresie fizykochemicznych zagadnień włókien poliamidowych, jak mechanizm polimeryzacji kaprolaktamu, badanie struktury poliamidów za pomocą różnych metod, własności sorpcyjne oraz fizykochemiczne jak również mechanizm procesu barwienia.

Cyjanowodór

W nr 11 (listopad) 1954 r. czasopisma „Ochrona Pracy” umieszczono II część (część I drukowana była w nr 9) pracy A. Sentek i M. Orlewskiej o wybuchowych właściwościach cyjanowodoru i jego stabilizacji.

Normalizacja w przemyśle chemicznym

Zeszyt 8—9 (sierpień—wrzesień) 1954 r. miesięcznika „Wiadomości PKN” przynosi pracę inż. J. Ordona, w której autor analizuje rozwój i dotychczasowy stan normalizacji w poszczególnych branżach przemysłu chemicznego, podkreślając realizację oparcia normalizacji polskiej na standartach radzieckich.

Oszczędna gospodarka węglem obowiązuje również przemysł nieorganiczny

E. Derer w artykule pod powyższym tytułem w nr 21 (7 listopada 1954 r.) „Życia Gospodarczego” krytykuje gospodarkę węglem w zakładach podległych CZP Nieorganicznego.

Chodakowskie Zakłady Przemysłu Włókien Sztucznych walczą o obniżkę kosztów własnych

Nr 22 „Życia Gospodarczego” (21 listopada 1954 r.) przynosi artykuł A. Golde pod powyższym tytułem. Autorka omawia wysiłki zarówno kierownictwa jak i załogi Zakładów w walce o obniżkę kosztów własnych i analizuje osiągnięte konkretne efekty ekonomiczne.

Produkcja nawozów sztucznych

W czasopiśmie „Fizyka i Chemia” w nr 5 (wrzesień—październik) 1954 r. J. Burgiel krótko i w sposób popularny omawia produkcję nawozów fosforowych, azotowych i potasowych.

Analiza wody

Przyczynkiem do upowszechniania metod szybkiego i dokładnego oznaczania zanieczyszczeń wody jest artykuł T. Skawiny i S. Janiczka pt. „Zastosowanie wymienników jonowych oraz kompleksonu III do analizy wody” w zeszyście 10/1954 czasopisma „Gaz, Woda, Technika Sanitarna”.

Analiza barwna alkaloidów

J. Dadlez, M. Kapczyńska i Z. Wójciakowa w nr 8/1954 „Farmacji Polskiej” podają wyniki badań nad jakościową analizą alkaloidów przytaczając schematy z zestawieniem alkaloidów w grupy wg podobieństwa barw powstających pod wpływem odpowiednich odczynników.

Oznaczanie zawartości soli sodowej kwasu benzoowego, p-aminobenzoowego, salicylowego i p-aminosalicylowego

W. Mizgalski („Farmacja Polska” nr 9/1954) podaje wyniki powyższych oznaczeń za pomocą opracowanej w Zakładzie Chemii Farmaceutycznej Ak. Medycznej w Poznaniu uproszczonej metody. Średnia dokładność oznaczeń wynosi 0,26%.

Zanieczyszczenie aminofenolami nie przeszkadza w oznaczaniu.

O zwiększenie wydobywania i przeróbki ropy naftowej

W artykule pod powyższym tytułem („Życie Gospodarcze” nr 23, 5.XII.54) J. Borowski i J. Cieśliski dają przegląd światowego wydobywania, poszukiwania złóż i przeróbki ropy naftowej i gazu ziemnego. Analizują oni perspektywy wydobywania ropy i gazu w Polsce, wyniki dotychczas u nas osiągnięte na tym polu oraz zagadnienie importu przez kraje, które jak Polska posiadają niedostateczne ilości ropy naftowej, surowca do przeróbki.

Źródła oszczędności przy koagulowaniu wody i ścieków

W nr 12 (grudzień 1954 r.) czasopisma „Gaz, Woda, Technika Sanitarna” w referacie pod wyżej podanym tytułem inż. B. Koziorowski rozpatruje cel i zasady oczyszczania wody i ścieków za pomocą koagulacji chemicznej, rodzaje stosowanych koagulantów, sam proces koagulacji oraz sposoby pozwalające na uzyskanie jak najdalej idących oszczędności przy tym procesie.

Zastosowanie żywicy montanowej do napowietrzania betonu

W czasopiśmie „Materiały Budowlane” (nr 12/1954) B. Karabon i S. Mazur stwierdzają przydatność żywicy montanowej, produktu odpadkowego otrzymywanego przy rafinacji wosku montanowego, jako środka do napowietrzania betonu.

Chemia w Technikach Niechemicznych

W dyskusji nad programami nauczania i podręcznikami w nr 23 „Szkoły Zawodowej” (1—15 grudnia 1954 r.) inż. I. Laśkowska zdaje sprawę z dyskusji na powyższy temat na zebraniu nauczycieli techników niechemicznych okręgu bydgoskiego.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

DOMAŃSKI B. I.: Podstawy automatyki i telemekhaniki. Tłum. z ros. Z. Szparkowski. 1954, s. 320, zł 52.— (opraw.)

DZIANKOWSKI M.: Chemia techniczna organiczna. 1954, s. 174, zł 9,50 (opraw.)

GIERDZIEJEWSKI K., CHABOWSKI W.: Maszyny formierskie. 1954, s. 228, zł 20.—

GODECKI M.: Ogólne podstawy bezpieczeństwa i higieny pracy w transporcie wewnątrzzakładowym. Biblioteczka Wykładowcy bhp. 1954, s. 55, zł 3.—

GRZEBALSKI C., KORPETTA S.: Osłony i zabezpieczenia przy maszynach i pędniach. Biblioteczka Wykładowcy bhp., 1954, s. 51, zł 2,50

KRETSCHMAR F. E.: Akumulatory kwasowe. Tłum. z niem. K. Appelt. 1954, s. 288, zł 15.— (opraw.)

ŁAZARIEW N. W.: Szkodliwe substancje w przemyśle. Tom I. Związki organiczne. Tłum. z ros. W. Nowacki i Z. Kowalski. 1954, s. 566, zł 60.— (opraw.)

MAJEWSKI D.: Arytmetyka dla robotników. 1954, s. 172, zł 6.— Mały poradnik mechanika. Nauki matematyczno-fizyczne i ogólnotechniczne. Praca zbiorowa. Wyd. 3 całkowicie przeobraż. i uzupełn. 1954, s. 792, zł 70.— (opraw.)

RÓŻAŃSKI W.: Obróbka cieplna stali. Biblioteka Ochrony Pracy. 1954, s. 63, zł 3.—

SOWIŃSKI L., ŻMIGRODZKA H.: Zagadnienia ochrony pracy w ustawodawstwie polskim. 1954, s. 227, zł 16,50

SZUMAN W.: Urządzenia pomocnicze elektrowni ciepłych. Tom I. Rurociągi i pompy. 1954, s. 431, zł 16,50

ŚWIĄTEK J.: Pomoc przy obsłudze żeliwiaka. Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 47, zł 2.—

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki i u kolporterów zakładowych

Wiadomości o nowych książkach technicznych, wydawanych przez Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Wydawnictwo „Budownictwo i Architektura”, Wydawnictwo Górniczo-Hutnicze, Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego — podaje Biuletyn „Książka Techniczna” dostarczany bezpłatnie po zgłoszeniu odpowiedniego zapotrzebowania pod adresem: PWT, Warszawa 10, Mazowiecka 4, skrytka poczt. nr 71

Aparatura pomiarowa i kontrolna. Praca zbiorowa. s. 266, zł 10.—

BRACH I., CHOJNACKI E., WÓJCIKOWSKI A.: Urządzenia do transportu bliskiego. Wykaz i charakterystyki techniczne. Pod red. I. Bracha. S. 335, zł 53.— (opraw.)

CAŁUS H.: Obliczenia chemiczne. S. 207, zł 9.—

GHŁ S., MOROZ A.: Materiały do zajęć w warsztacie mechanicznym szkół chemicznych. S. 376, zł 13,50

HUMMEL H.: Podstawy fizjologii i higieny pracy. Biblioteczka Wykładowcy BHP. S. 68, zł 3.—

JANISZEWSKI T.: Podstawy zabezpieczeń przeciw porażeniu prądem elektrycznym. Biblioteczka Wykładowcy BHP. S. 46, zł 2.—

KOŚCIOŁEK Z., NATANSON W.: Przyrządy i uchwyty do obróbki skrawaniem. Część I. S. 204, zł 9.—

KRZYWICKI M.: Maszyny elektryczne. Wyd. 2 niezmiennione. S. 400, zł 18.—

LIS B.: Wskaźniki elektroenergetyczne zakładów przemysłowych. S. 107, zł 10.—

MERMON W.: Jak obchodzić się z obrabiarką. Seria „Będę Fachowcem”. S. 48, zł 2.—

NIEWIADOMSKI S.: Maszyny i aparaty przemysłu chemicznego. Część I. S. 259, zł 12.— (opraw.)

NOISZEWSKI L.: Pomocnik formierza. Seria „Będę Fachowcem”. S. 70, zł 2,50

OCHEŁDUSZKO K.: Koła zębate. Tom I. Konstrukcja. S. 319, zł 35.—

zł 35.— (opraw.)

PIOTROWSKI P.: Ślusarstwo. Wyd. 2 przerobione. S. 156, zł 9.—

SOKALSKI Z., MIRACKI S.: Chemia nieorganiczna. S. 363, zł 19,50 (opraw.)

WOROŹCOW N. N.: Podstawy syntezy półproduktów i barwników. Tłum. z ros. M. Morawiecka i W. Pol. S. 980, zł 95.— (opraw.)

ZACHAROW N. N., NOSKIN R. A.: Organizacja remontu obrabiarek do metali. Tłum. z ros. E. Koch. S. 188, zł 22.— (opraw.)

ZYDANOWICZ J.: Obliczanie elektryczne sieci elektroenergetycznych. S. 335, zł 15,50

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki i u kolporterów zakładowych

Komunikat nr 2 Komitetu Organizacyjnego KONFERENCJI POLAROGRAFICZNEJ

Komitet Organizacyjny Konferencji Polarograficznej do dnia 20 października 1955 roku otrzymał zgłoszenia uczestnictwa 150 osób z 70 Instytucji i Zakładów Naukowych. Nadesłano 81 komunikatów. Dalsze zgłoszenia uczestnictwa należy nadesłać niezwłocznie na adres Komitetu.

W styczniowym numerze „Wiadomości Chemicznych” w 1956 roku będą wydrukowane tytuły i streszczenia komunikatów zgłoszonych na Konferencję i jej program.

Komunikat Organizacyjny przesyła wszystkim Instytucjom potwierdzenia odbioru zgłoszeń na Konferencję; do 15 grudnia wszyscy zgłoszeni otrzymają imienne zaproszenia.

Komitet Organizacyjny zawiadamia, że Konferencja odbędzie się w dniach od 1 do 4 lutego 1956 r. w Gmachu Chemii Uniwersytetu Warszawskiego przy ul. Pasteura 1. Komitet prosi wszystkie zainteresowane Instytucje i Zakłady Naukowe o zaznaczenie czy ich delegaci chcą skorzystać z ułatwień w zarezerwowaniu hotelu i z obiadów w cenie około 8,5 zł.

Adres Komitetu Organizacyjnego Konferencji Polarograficznej Warszawa 22, ul. Pasteura 1 tel. 4-52-16 wewnętrzny 48.

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego
Prof. Dr Wiktor Kemula

UWAGA PRENUMERATORZY

Sposób zamawiania prenumeraty na rok 1956 czasopism technicznych NOT (za wyjątkiem „Horyzontów Techniki”) pozostaje bez zmian.

Prenumeratę należy zgłaszać zarówno w miastach jak i na wsi za pośrednictwem urzędów pocztowych jak i listonoszy.

Uwaga czytelnicy „Horyzontów Techniki”

Począwszy od stycznia 1956 r. „Horyzonty Techniki” w miastach będą do nabycia we wszystkich punktach sprzedaży prasy (kioskach), a jedynie na wsi i w miejscowościach nie posiadających kiosków gazetowych zachowuje się prenumeratę, którą zgłaszać należy za pośrednictwem placówek pocztowych i listonoszy.

NACZELNA ORGANIZACJA TECHNICZNA

Stowarzyszenie Naukowo-Techniczne Inżynierów i Techników Mechaników Polskich SIMP
w porozumieniu
z Kierownictwem Studiów Zaocznych Politechniki Warszawskiej
organizuje

Kurs Korespondencyjny Przygotowawczy do Zaocznych Studiów Politechnicznych

Celem kursu jest:

1. przygotowanie kandydatów do egzaminu wstępnego do studiów politechnik,
2. wdrożenie kandydatów do nauki metodą korespondencyjną.

Na kurs zgłaszać się mogą kandydaci na wszystkie kierunki studiów zaocznych we wszystkich politechnikach w kraju, którzy:

- a) ukończyli średnią szkołę ogólnokształcącą lub zawodową, uprawniającą ich do wstąpienia na studia wyższe,
- b) zamierzają rozpocząć wyższe zaoczne studia techniczne,
- c) posiadają co najmniej roczną praktykę zawodową, w tym przynajmniej pół roku w współczynnym zakładzie pracy, w którym pracują obecnie.

Kurs będzie trwał 6 miesięcy (od lutego do lipca 1956 roku). Opłata za kurs wraz ze skryptami wynosi zł. 500.— płatne w 3. ratach:

- I rata — zł. 250.— do dnia 20.I. 1956 r.
- II rata — zł. 150.— do dnia 20.III. 1956 r.
- III rata — zł. 100.— do dnia 20.V. 1956 r.

Szczegółowych informacji o kursie udziela Sekcja Podnoszenia Kwalifikacji w biurze Zarządu Głównego SIMP (Warszawa, ul. Czackiego 3/5, pokój 103), dokąd kandydaci na kurs powinni przesyłać podania zaopiniowane przez Radę Zakładową oraz Dyрекcję zakładu pracy. Do podania należy dołączyć szczegółowy własnoręcznie napisany życiorys.

Termin składania podań upływa dnia 31 grudnia 1955 r. Kandydaci zakwalifikowani na kurs zostaną o przyjęciu na kurs zawiadomieni listownie.

KOMUNIKAT KOMITETU ORGANIZACYJNEGO KONFERENCJI POLAROGRAFICZNEJ

Komitet Organizacyjny zawiadamia, że Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk i Polskie Towarzystwo Chemiczne organizują w dniach od 1 do 4 lutego 1956 r. w Warszawie Konferencję Naukową poświęconą teorii i praktyce metody polarograficznej. Odbędzie się ona w Gmachu Chemii Uniwersytetu Warszawskiego przy ulicy Pasteura 1.

Konferencja ma za zadanie: 1) zgromadzić zainteresowanych rozwojem metody polarograficznej i nawiązać pomiędzy nimi ściślejszą łączność, 2) dokonać przeglądu polskiego dorobku na tle współczesnego stanu teorii i praktyki polarograficznej, 3) omówić warunki dalszego rozwoju polarografii w Polsce, np.: trudności w zaopatrzeniu i organizacji szkolenia.

Omówione będą następujące zagadnienia, poprzedzone wprowadzającymi referatami:

- 1) Rozwój polarografii z uwzględnieniem polarografii w Polsce.
 - 2) Prądy graniczne i procesy elektrodowe w polarografii.
 - 3) Polarografia związków nieorganicznych.
 - 4) Polarografia związków organicznych.
 - 5) Zastosowanie polarografii w przemysłowej analizie chemicznej.
 - 6) Chromato-polarografia.
 - 7) Zastosowanie polarografii w biochemii i medycynie.
- Wygłaszane będą również 5 — 15 minutowe komunikaty z prac dotychczas niepublikowanych.
- Komitet Organizacyjny prosi uczestników o poinformowanie Komitetu na piśmie o istniejących trudnościach naukowych, aparaturowych i organizacyjnych.
- Adres Komitetu Organizacyjnego Konferencji Polarograficznej: Warszawa 22 ul. Pasteura 1 tel. 4-52-16 wewn. 48.—