

## Pregled metod in problemov za določevanje ogljika in žvepla

V okvirnem pregledu glavnih materialov, v katerih določamo ogljik in žveplo, so podana običajno nastopajoča področja koncentracije. Obravnavane so zahteve glede občutljivosti, natančnosti in hitrosti določevanja. Metode za določevanje ogljika oziroma žvepla so v pregledu razdeljene na kemijske in fizikalne, te pa so dalje razčlenjene po principu določevanja, sežiga in detekcije.

Kratka kritična ocena omenjenih metod daje vpogled v njihove možnosti glede hitrosti, občutljivosti in natančnosti. Glede na to se lahko orientiramo pri izbiri metod in opreme za posamezne probleme.

Ker zaenkrat uporabljajo sežigne metode v več kot 85 % primerih, so nakazani glavni problemi razvoja na tem področju.

Zaključek se nanaša na dane in možne smeri razvoja metod za kontrolo vsebnosti ogljika in žvepla.

Ogljik in žveplo sta stalna spremljevalca metalurgije, predvsem črne, in je zato poznavanje njune koncentracije zelo zanimivo na širšem področju te problematike. Z metalurškega stališča je med tema dvema elementoma velika razlika, ker je ogljik, lahko bi rekli, legirni element, ki ga dodajamo že-

lezu zaradi doseganja določenih lastnosti. Zaradi tega je koncentracija ogljika važna samo v železu, jeklu in v dodatkih, ki neposredno vplivajo na to koncentracijo. Nasprotno je žveplo, razen v nekaterih primerih, nezaželena nečistoča, ki se vleče od rud in drugih surovin, preko vseh mogočih dodatkov in pomožnih sredstev, vključno tudi vse vrste goriva, do finalnih produktov. S kemijskega stališča sta to dve dokaj slični nekovini, z deloma primerljivo analitiko, ki je vzrok njunega, običajno skupnega obravnavanja. Ta metodika je precej stara in relativno dobro rešena, pa se zaradi tega ni intenzivneje razvijala do obdobja razvoja najmodernejših zahtev so razvili celo vrsto aparatov in postopkov ob neenakem razvoju študija osnovnih reakcij.

Predno preidemo na sodobne analitične zahteve, moramo mimogrede pregledati materiale, v katerih pride določevanje v obzir. V tabeli 1 so navedene glavne grupe materialov, v katerih pride v poštev določevanje ogljika in žvepla. V tabeli so navedena glavna področja koncentracij omenjenih elementov v danih materialih. Področje koncentracij ogljika se giblje od približno pet stotisočink procenta do nekaj procentov. Naravno, da sem ne štejemo materialov, kjer je ogljik osnovni element, kot na primer karburit, grafit, koks in slično. Približno isto

Tabela 1 — Pregled materiala in koncentracij C + S

Materiali	Področja koncentracij	
	% C	% S
surovo železo, staro železo, ostružki, livarski in topilniški odpadki	0,01—4,5	0,01—0,3
jeklo	0,001—3	0,001—0,3
legirne kovine Cr, Ni, Co, Al, W	do 3	0,005—0,1
ferolegure	0,01—10	0,01—0,3
grafit, grafitna opeka, koks in polkoks, karburit saje		0,01—1
visokopečni prah		do 1
mazut, nafta, mazalno olje in masti		0,01—7
aluminij - silicij, kalcij - silicij, mangan - silicij	0,2—1,2	< 0,05
žlindra, železna ruda, aglomerat		0,04—0,6
apno, apnenec in dolomit		0,01—0,2
baker in legure, svinec in legure, aluminij in legure, cink in legure	0,00005—0,0028	0,00005—0,1
jedavec	0,02—0,2	0,01—0,3

je področje koncentracij žvepla. Področja torej pokrivajo 6 velikostnih razredov, kar predstavlja za analitika precej kompleksen problem. Medtem ko je koncentracija žvepla zanimiva v vseh naštetih materialih, je določevanje ogljika omejeno predvsem na kovinske materiale. Posebno vrsto vzorcev predstavljajo plini, v katerih se že nahajajo produkti oksidacije ogljika in žvepla; takšni vzorci so na primer zaščitne atmosfere, atmosfere v pečeh, dimni plini in slično. V koncentracijskih področjih je mišljen celokupni ogljik oziroma žveplo, kjer se eden ali drugi lahko nahajata v materialih — bodisi sama, bodisi v različnih kemijskih spojinah. V metalnih materialih najdemo pretežno proste elemente in karbide oziroma sulfide. V nemetalnih trdnih vzorcih redno nastopajo tudi oksidacijske spojine v obliki raznih karbonatov, sulfatov, včasih tudi sulfidov. V plinih lahko najdemo tudi različne stopnje oksidacije npr. CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, v gorivih pa tudi organsko vezano žveplo, npr.: ogljikov disulfid, merkaptani in slično.

Za dobro poznavanje procesov in proizvodov bi bilo potrebno poznati vrsto in količino posameznih ogljikovih oziroma žveplovih spojin. Na žalost so za sedaj taka določevanja nesigurna in nenančna, ker so osnovana na precej grobih metodah ločenja s pomočjo razlike v raztapljanju ali razgradnji. Tako je npr. določevanje prostega ogljika povsem empirično in izredno zavisi od pogojev dela, ker se tempera ogljik lahko delno raztaplja v obliki koloidne raztopine, medtem ko so nekateri karbidi legirnih elementov zelo težko topni. Ločenje sulfidnega in sulfatnega žvepla s pomočjo razvijanja je prav tako empirično, ker lahko nastopi delna redukcija oziroma oksidacija ali pa raztapljanje. Poleg tega so omenjene metode ločenja prepočasne za moderno tehnologijo. V naslednjem pregledu metod se bomo omejili samo na določevanje celokupnega ogljika oziroma žvepla, ker se tudi zgoraj omenjene metode po ločenju končajo na isti način.

Tehnologija postavlja analitiki v pogledu ogljika in žvepla tri osnovne zahteve: zadostno občutljivost, čim večjo natančnost in čim večjo hitrost določanja. Kar zadeva zahtevo po občutljivosti metod za ogljik, imamo tri najpogostejša področja za nekatere tipične materiale. Baker in druge barvne kovine z izredno nizkimi koncentracijami ogljika obsegajo področje mikrometod med 10<sup>-5</sup> do 10<sup>-3</sup> %. Tipični predstavniki semimikro področja med 10<sup>-3</sup> do 10<sup>-1</sup> so nekatera specialna jekla, npr. nerjavna, armko železo, neka nizko ogljična jekla, določene ferolegure — npr. ferokrom suraffine, visoko uporovna jekla, nekateri metalurški dodatki in slično. Vse drugo spada v makro področje, kjer se nahaja več od 80 % problematike določevanja ogljika.

Poglejmo sedaj še isto situacijo za žveplo. Tudi pri žveplu spadajo baker in barvne kovine v mikro področje določevanja; sem bi lahko nekako vštel

tudi plin butan-propan in neke zelo čiste ferolegure in dodatke. Jekla in večina ostalih materialov imajo koncentracije žvepla v semimikro področju, ki je pri žveplu tudi dominantno. V makro področje prihaja samo surovo železo, avtomatsko jeklo, ruda, žlindre, pepeli, goriva in slično. Neki osnovni vpogled o zahtevah natančnosti nam lahko da tabela 2, ki prikazuje za ogljik in žveplo izsek iz mednarodnih tabel dovoljenih odstopanj za najčestejša področja koncentracij v jeklu. Dovoljena odstopanja so relativno večja pri žveplu; prvič, ker so določevanja v semimikro področju, drugič zaradi tega, ker je pri žveplu samo ena maksimalno dovoljena meja. Natančnost pod in nad to mejo ni tako usodna. Pri ogljiku je slučaj težji, ker so za ogljik predpisane meje v večini slučajev zelo ozke. Te natančnosti so tudi tukaj zadostne, če se nahajamo v centralnem delu predpisanega področja koncentracij ali zadosti daleč izven njega. Če so koncentracije na meji ali v njeni bližini, je za sigurno karakteristikno kvalitete potrebna približno 10-krat večja natančnost. Isti slučaj je tudi pri določitvah v semimikro področ-

Tabela 2 — Dovoljena odstopanja C in S<sup>2</sup>

% C	Δ max.	% S	Δ max.
0,02	0,0104	0,002	0,00306
0,04	0,0108	0,004	0,00312
0,06	0,0112	0,006	0,00318
0,08	0,0116	0,008	0,00324
0,10	0,0120	0,010	0,00330
0,20	0,0140	0,012	0,00336
0,30	0,0160	0,014	0,00342
0,40	0,0180	0,016	0,00348
0,50	0,0200	0,018	0,00354
0,60	0,0220	0,020	0,00360
0,70	0,0240	0,022	0,00366
0,80	0,0260	0,024	0,00372
0,90	0,0280	0,026	0,00378
1,00	0,0300	0,028	0,00384
1,10	0,0320	0,030	0,00390
1,20	0,0340	0,032	0,00396
1,30	0,0360	0,034	0,00402
1,40	0,0380	0,036	0,00408
1,50	0,0400	0,038	0,00414
1,60	0,0420	0,040	0,00420
1,70	0,0440	0,042	0,00426
1,80	0,0460	0,044	0,00432
1,90	0,0480	0,046	0,00438
2,00	0,0500	0,048	0,00444
2,10	0,0520	0,050	0,00450
2,20	0,0540	0,052	0,00456
2,30	0,0560	0,054	0,00462
2,40	0,0580	0,056	0,00468
2,50	0,0600	0,058	0,00474
2,60	0,0620	0,060	0,00480
2,70	0,0640	0,062	0,00486
2,80	0,0660	0,064	0,00492
2,90	0,0680	0,066	0,00498
3,00	0,0700	0,068	0,00504

ju. Jasno je, da so to že vrhunske zahteve, pri katerih je nujno zelo precizno delo — upoštevajoč vse možne faktorje, ki bi vplivali na točnost rezultatov. Dostikrat je pri tem potrebno večje število rezultatov in njih statistična obdelava. Pri gorivih z 10 do 100-krat večjimi količinami žvepla je slika sorazmerno ista; količine žvepla in odstopanja so večja, delati pa moramo z manjšimi zatehtami, vendar doseči isto natančnost, da ne bi odstopanja, pomnožena z določenim faktorjem, prekoračila predpisanih mej.

Nizka področja koncentracij tudi prikazuje mednarodna tabela 2, ki je v primerjavi z razvojem moderne analitike in tehnologije, kakor tudi njihovih zahtev, malo zastarela. K temu naj še dodam, da pride zaradi neznanja teorije napak mnogokrat do napačnega tolmačenja dovoljenih odstopanj; misli se namreč, da se v tem okviru lahko popravljajo rezultati. To je popolni nonsens, ker dovoljena odstopanja dajo samo področje vrednosti, v katerem lahko določimo pravo vrednost z zadostno stopnjo verjetnosti. Prikazane natančnosti se nanašajo na analizo enega in istega reprezentativnega vzorca. Med tem vzorcem in gotovim produktom so iz več razumljivih razlogov možna večja odstopanja. Ta so regulirana s posebnimi predpisi. Primer za jekla prikazuje tabela 3.

Tabela 3 — Dovoljena odstopanja pri analizi komadov din 17200

Element	Dovoljena vsebnost %	Dovoljeno odstopanje komada od mejne vrednosti taline %
C	0,55	± 0,02
C	0,65	± 0,03
S	0,020	± 0,005
S	0,035	± 0,005
S	0,045	± 0,005

Opomba: 1. Pri nelegiranih jeklih velja za presek 10 000 mm<sup>2</sup>, pri legiranih jeklih za presek 62 500 mm<sup>2</sup>.  
2. Pri eni talini je rezultat lahko samo manjši ali večji od mejnih vrednosti nikakor oboje.

Ogljik je glede na hitrost določanja, če že ne najslabši, vsaj eden od najslabših elementov. V končni fazi procesa v S. M. pečeh, pri prepihanju s kisikom v konverterjih, pri neprekinjenem litju, pri reguliranju dezoksidacije in zmanjševanju vključkov, zahtevajo jeklarji določevanje ogljika v dveh do treh minutah. Pri ostalem klasičnem spremljanju procesa je zadostna hitrost 5 do 15 minut. Približno takšno hitrost zahtevajo tudi pri določevanju žvepla, ki je vsekakor manj pereče. Produkti se kontrolirajo v ca. 1 uri, surovine pa do 24 ur.

Kontrole surovin moremo premakniti za 1 razred hitrosti, če to zahtevajo problemi transporta

in skladiščenja. Pri atmosferah bi bila zaželena kontinuirna kontrola, ali vsaj večkratno punktiranje procesa. S časom določevanja je mišljen čas od jemanja vzorcev do javljanja odgovarjajočih rezultatov. Jasno je, da take hitrosti zahtevajo poleg hitre analitike tudi brezhibno urejen transport vzorcev in rezultatov.

Maso metod za določevanje ogljika in žvepla lahko razdelimo v dve veliki skupini: kemične metode in fizikalne metode. Iz tabele 4 je razvidno, da lahko kemične metode za določevanje ogljika razdelimo v metode določevanja z razvijanjem, z razklopom in sežigom. Prve so na osnovi razvijanja ogljikovega dioksida s pomočjo kislin z naknadno gravimetrično ali volumetrično določitvijo karbonata. Jasno je, da lahko na ta način določimo samo karbonatni ogljik, npr. v žlindri, rudah, dodatkih in slično. Podobno je določevanje ogljika vezanega kot kalcijev karbid v žlindrah s pomočjo določevanja acetilena, ki ga razvijemo z vodo. Za določevanje celokupnega ogljika in za materiale, ki so v kislinah netopni, uporabljamo metode alkalnega razklopa. Ogljik pretvorimo v topne karbonate, katere nato določimo gravimetrično ali volumetrično.

V pretežni večini materialov lahko celokupni ogljik določimo z metodo zgorevanja v toku kisika. Sežgemo lahko na uporovni ali visokofrekvenčni način. V prvem slučaju rabimo Marsove peči s porcelansko ali korundno cevjo. Če grejemo cev z navadnimi siliti, dosežemo temperature med 1100° in 1350° C, s specialnimi siliti — npr. »mosilit« — pa lahko dosežemo temperature do 1600° C. Pri tem načinu sežiga uporabljamo sežigne ladvice, v katere zatehtamo vzorec in dodatke za sežig. Pri visokofrekvenčnih pečeh zatehtamo vzorec in dodatke v keramičen lonček in induktivno sežgemo v »tuljavi« visokofrekvenčne peči; tukaj dosežemo temperaturo do 1850° C. Sežig je večinoma omejen na magnetne materiale ali na dodatek takih materialov nemagnetnim vzorcem; kakor pri ostalih sežigih tudi tu dodajamo razne sežigne dodatke. O razliki med enim in drugim sežigom bomo govorili kasneje.

S sežigom dobimo ogljikov dioksid, ki ga moramo nato očistiti žveplovih oksidov in določiti na eden od sledečih načinov: gravimetrične lastnosti bazirajo ali na absorpciji v absorbentu in tehtanju, ali pa na uvajanju v raztopino barija in gravimetrični določitvi dobljenega barijevega karbonata. Razliko v koncentraciji hidroksilnih ali barijevih ionov lahko določimo ali volumetrično ali potenciometrično — in tako indirektno določimo količino ogljika. Podoben je tudi kulometrični način, kjer porabljeni hidroksilni ion nadoknadimo z elektrolitsko dobljenim na delovni elektrodi, in namesto količine raztopine, merimo porabo toka za elektrolizo po Faradayevem zakonu. Največkrat uporabljen način določevanja ogljikovega dioksida je plinsko volumetričen; metoda je zelo enostavna in zadosti natančna, zlasti če delamo s termostatisanimi izmenjalcem in merilno

Tabela 4 — Pregled metod za določevanje ogljika

Kemične metode			
Metoda	Način	Princip	
Razvijanje	plinsko-volumetričen	$\text{CO}_3'' \rightarrow \boxed{\text{CO}_2 \mid \Delta V}$	
	gravimetričen	$\text{CO}_3'' \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \boxed{\text{BaCO}_3 \mid \text{g}}$	
	volumetričen	$\text{CO}_3'' \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \mid \boxed{\text{Ba}''}$ $\boxed{\text{OH}' \mid \Delta c}$	
Razklop	gravimetričen	$\text{C} \rightarrow \text{CO}_3'' \rightarrow \boxed{\text{BaCO}_3 \mid \text{g}}$	
Sežig	gravimetričen	$\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$	
Uporni sežig	absorpcija	$\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \boxed{\text{abs. Na}_2\text{CO}_3 \mid \Delta \text{g}}$	
	uvajanje	$\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \boxed{\text{BaCO}_3 \mid \text{g}}$	
Marsova peč do 1400° C	volumetričen	$\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \mid \boxed{\text{Ba}''}$ $\boxed{\text{OH}' \mid \Delta c}$	
Indukcijski sežig Vf. do 1850° C	potenciometričen	$\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \mid \boxed{\text{Ba}''}$ $\boxed{\text{OH}' \mid \Delta c}$	
	plinsko volumetričen	$\text{C} \rightarrow \boxed{\text{CO}_2 \mid \Delta V}$	
	plinsko volumetričen $t^\theta = K$	$\text{C} \rightarrow \boxed{\text{CO}_2 \mid \Delta V}$	
	konduktometričen	$\text{C} \rightarrow \text{CO}_3'' \mid \boxed{\text{OH}' / \text{CO}_3'' \mid \Delta \lambda}$	
	kulometričen	$\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \boxed{\text{H}' \mid \text{F}}$	
	katarometričen	termoprevodnost $\text{O}_2 + \boxed{\text{CO}_2}$	
	IR absorpcija	IR abs. $\text{O}_2 + \boxed{\text{CO}_2}$	
	plinska kromatografija	$\text{CO}_2$ — kum. desorb. detek. $\boxed{\text{CO}_2}$	
	Fizikalne metode		
	Metoda	Princip	
Magnetska metoda	odvisnost magnet. lastnosti od C		
Vakuumska spektroskopija	emisija C I 1930,9 Å DR		
Plinska kromatografija	$\text{CO}_2$ — kum. desorb. detek. $\boxed{\text{CO}_2}$		
Legenda			
$\square$ v okviru so merjene količine	$\Delta \text{g}$ razlika v teži		
$\Delta V$ razlika volumna	$\Delta \lambda$ razlika v prevodnosti		
$\Delta C$ razlika v koncentraciji	F potrebni Coulombi po Faradayevem zakonu		
g teža	DR direktno odčitavanje		

bireto. Kakor pri vsaki plinsko volumetrični metodi, je tudi tu potrebna korektura na temperaturo in zračni tlak.

Nadaljnji način določevanja je konduktometričen; ogljikov dioksid absorbiramo v zelo razred-

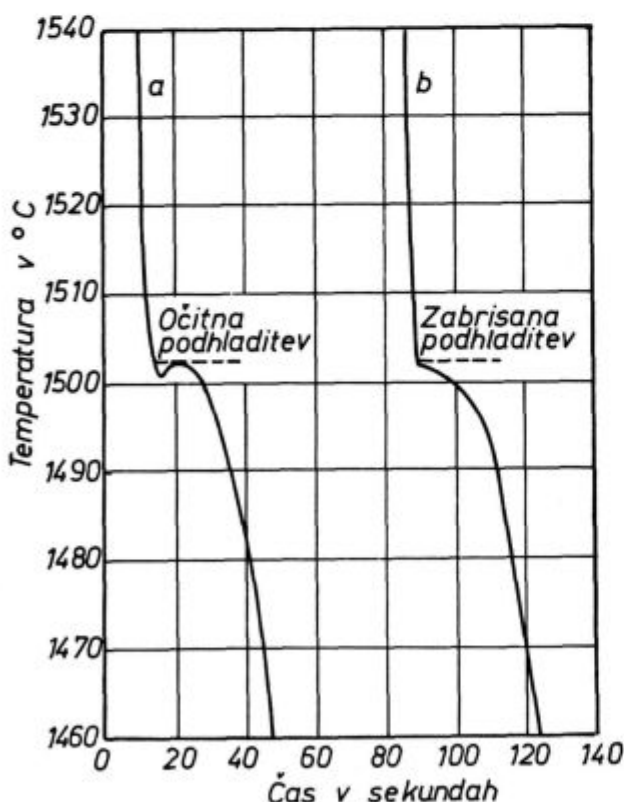
čenem natrijevem lugu in merimo zmanjšanje prevodnosti te raztopine v primerjavi s čisto raztopino. Zmanjšanje prevodnosti je rezultat manjše gibljivosti nastalega karbonatnega iona v primerjavi s hidroksilnim ionom.

Čisto drugi princip ima katarometrični način, kateri ne rabi raztopin. Princip bazira v merjenju toplotne prevodnosti mešanice kisika in ogljikovega dioksida v primerjavi s toplotno prevodnostjo čistega kisika. Pline moramo pred tem temeljito očistiti žveplovih oksidov in vlage.

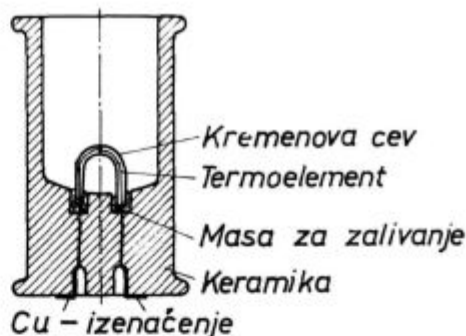
Metoda določevanja ogljikovega dioksida s pomočjo infra rdeče absorpcije ravno tako ne dela z raztopinami; tu niti ni potrebno čiščenje nastalih plinov od žvepljenih oksidov. Ogljikov dioksid določimo s selektivnim nedisperznim infra rdečim analizatorjem.

Fizikalne metode za določevanje ogljika lahko delimo v: magnetno metodo, metodo termične analize, metodo vakuumske spektroskopije in metodo plinske kromatografije. Po magnetni metodi delajo tako imenovani karbometri ali karboanalizerji, ki merijo magnetne lastnosti vlite in pod konstantnimi pogoji hlajene jeklene palice. Skalo moramo umeriti s standardnimi vzorci za vsako vrsto jekla posebej. Za razširitev skale in odgovarjajoče povečanje natančnosti naprave običajno razdelijo območje koncentracij ogljika na 2 ali več področij. Z napravo delamo direktno pri peči.

Hitro določevanje ogljika direktno pri peči je mogoče tudi s pomočjo termične analize. V času hlajenja tekočega jekla prikazuje potek temperaturne krivulje po času pri začetku strjevanja, tako imenovane likvidus temperature, določeno spremembo. V odvisnosti od hlajenja in počasnosti



Slika 1  
Krivulji ohlajanja jekla



Slika 2  
Shema lončka za termično analizo

mernega sistema se ta sprememba lahko različno pokaže, kakor vidimo na krivuljah a in b na sliki 1. Iz te likvidus temperature lahko določimo procent ogljika. Talino jekla vzamemo z žlico, pomirimo z aluminijem in jo zlijemo v keramični lonček z vgrajenim termoelementom Pt — Pt Rh, ki je zvezan z rekorderjem odgovarjajoče občutljivosti za dano temperaturno območje. Shema lončka prikazuje slika 2. Če tekoče jeklo nima previsoke temperature, se talina lahko vzame direktno z lončkom. Pri strjevanju rekorder beleži krivuljo hlajenja. Določevanje traja okoli ene minute, toda likvidus temperatura je na žalost odvisna od vsebnosti spremljajočih elementov. Lahko jo popravimo s pomočjo empirično določenih korekturnih tabel — ali za hitro delo — z že vgrajenimi določenimi korekcijskimi potenciometri. Na žalost nam pri predprobah običajno ni dovolj natančno poznana vsebnost elementov. Metodo lahko uporabljamo samo pri navadnih jeklih, in je raziskana samo do enega procenta ogljika.

Ogljik ima spektralne črte v navadnem spektrografskem področju, to je nad 2000 Å, ampak te črte niso uporabne zaradi relativno majhne občutljivosti, slabe reproduktivnosti in motenj nekaterih spremljajočih elementov, zlasti niklja. Spektrometrično analizo ogljika so omogočili šele vakuumski spektrometri in analizatorji, in to najpogosteje na ogljikovi črti C I 1930, 9 Å. Vzbujaamo v atmosferi argona s pomočjo srebrne ali železne proti-elektrode. Čistoča argona je kritična. Detekcija je fotoelektrična. Normalno določevanje ogljika je v območju koncentracij 0,01—1,5 %. Priprava vzorca je zlasti pri surovem železu in sivih litini kritična zaradi prostega ogljika, a včasih tudi zaradi oksidnih vključkov; na pr. aluminijevega oksida. Razširitev področja proti manjšim koncentracijam je povezana s problemi občutljivosti, a razširitev proti večjim koncentracijam s problemi metalurške in mehanične priprave vzorca. Prednost vakuumske spektroskopije je v tem, da istočasno določamo tudi žveplo in druge legirne elemente.

Plinska kromatografija se lahko direktno uporabi le za analizo ogljikovih spojin v plinski fazi, to je izhodnih plinov in atmosfere v metalurških agregatih kakor tudi plinskih goriv. Služi lahko

Tabela 5 — Pregled metod za določevanje žvepla

Kemične metode		
Metoda	Način	Princip
Razvijanje	gravimetričen	$S \rightarrow H_2S \rightarrow \boxed{CdS} \mid g$
	jodometričen	$S \rightarrow S'' \rightarrow S + \boxed{2J'} \mid \Delta c$
	kompleksometričen	$S \rightarrow CdS \mid \boxed{Cd} \mid \Delta c$
Razklop	gravimetričen	$S \rightarrow SO_4'' \rightarrow \boxed{BaSO_4} \mid g$
Sežig	gravimetričen	$S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_4'' \mid \boxed{BaSO_4} \mid g$
	volumetričen	
Uporni sežig	jodometričen	$S \rightarrow SO_3'' + \boxed{J_2} \mid \Delta c$
Marsova peč do 1400° C	acidimetričen	$S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_4'' + \boxed{2 H'} \mid \Delta c$
Indukcijski sežig Vf. do 1850° C	kompleksometričen	$S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_4'' \rightarrow BaSO_4$ $\mid \boxed{Ba''} \mid \Delta c$
	potenciometričen	$S \rightarrow SO_3'' + \boxed{J_2} \mid \Delta c$
	kulometričen	$S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_4'' + \boxed{2 H'} \mid F$
	konduktometričen	$S \rightarrow SO_4'' + \boxed{2 H'} \mid \Delta \lambda$
	plinsko-kromatografski	$SO_2 \rightarrow kum - desorb \rightarrow detek.$ $\mid \boxed{SO_2}$
Fizikalne metode		
Metoda	Princip	
Vakuumska spektroskopija	Emisija SI 1807,3 A DR	
Röntgenska fluorescenca	sek. em. 5,373 A (SK $\alpha$ )	
Plinska kromatografija	$SO_2 \rightarrow kum - desorb. \rightarrow detek. \mid \boxed{SO_2}$	
Legenda		
$\square$ v okvirju so merjene količine	$\Delta \lambda$ razlika v prevodnosti	
g teža	F potrebni coulombi po Faradayevem zakonu	
$\Delta c$ razlika v koncentraciji	DR direktno odčitavanje	

seveda tudi kot detektor pri sežignih metodah. Je zelo občutljiva, ker je kumulativna, je pa relativno počasna.

Možnosti za določanje žvepla so v primerjavi z ogljikom manjše. Pregled metod prikazuje tabela 5. Kemične metode se delijo na metode razvijanja, razklopa in sežigne metode. Z razvijanjem določujemo sulfidno žveplo, in sicer potom razvijanja žveplovodika, katerega lahko natančno določimo ali gravimetrično preko substitucije z bakrovim sulfatom kot bakrov oksid, ali pa na enega izmed volumetričnih načinov, to je jodome-

trično določevanje sulfidov ali kompleksometrično določevanje kadmija v oborjenem kadmijevem sulfidu. Posebna vrsta razvijanja je destilacijska metoda določevanja žvepla v bakrenih legurah; vzorec topimo v raztopini bromovodika in stanklorida v toku čistega dušika z dodatkom antimonovih soli, ki pospešujejo destilacijo in raztapljanje. Za drugi način destilacije segrevamo precej velik vzorec v toku čistega vodika okoli 90 minut in lovimo nastali žveplovodik. Žveplovodik določimo na enega od zgoraj omenjenih načinov ali pa ga pretvorimo z naknadno acidimetrično titracijo v žvepleno kislino.

Z oksidativnim razklopom pretvorimo vse žveplo v sulfat, ki ga nato določimo na eden od poznanih gravimetričnih načinov. Najbolj znana tovrstna metoda je klasični postopek po Eschki. To metodo rabimo pri trdnih nekovinah in pri vseh vrstah trdnih in tekočih goriv.

Razdelitev sežignih metod je nekako identična z razdelitvijo pri ogljiku. Tudi tukaj lahko sežgemo v Marsovi ali visokofrekvenčni peči. Medtem ko pri ogljiku ni bistvene razlike med obema načinoma sežiga, je pri žveplu razlika očitna, ker se pri nižji temperaturi v Marsovi peči dobijo samo empirične vrednosti, pri visokih temperaturah v visokofrekvenčni peči je pa dana možnost dobiti stehiometrijske vrednosti. Celokupno žveplo zgori v žveplov dioksid, ki ga uvajamo v raztopino in določimo jodometrično. Če je raztopina oksidativna, prevedemo žveplasto kislino v žvepleno in jo določimo ali gravimetrično preko barijevega sulfata, ali pa acidimetrično. Oba volumetrična načina lahko izvedemo tudi potenciometrično, a pri izredno nizkih količinah celo fotometrično, kar lahko pride v poštev tudi pri zgoraj omenjenih metodah razvijanja. Acidimetrični način se uporablja tudi pri kulometrični določitvi, kjer izhaja spremljajoča ogljikova kislina iz zadosti kisle uvajalne raztopine, nastali prebitok vodikovega iona se pa kompenzira s hidroksilnim ionom, regeneriranim na znani delovni elektrodi. In tu iz porabe toka za analizo po Faradayevem zakonu izračunamo količino žvepla.

Pri konduktometrični metodi dobljeni žveplov dioksid uvajamo v zelo razredčeno žvepleno kislino, ki vsebuje vodikov peroksid. Nastala žveplena kislina poveča električno prevodnost, ki se primerja s fiksnim uporom. Razlika v uporju je merilo za količino žvepla.

Od fizikalnih metod imamo za žveplo samo tri, in to: vakuumska spektroskopija, rentgenska fluorescenca in plinska kromatografija. Prvo uporabljamo skoraj izključno za kovine, drugo pa za nekovine, predvsem za tiste z lahko osnovo, ker je občutljivost žvepla z nizkim atomskim številom relativno majhna. Kakor ogljik, tako ima tudi žveplo uporabne analitične črte samo v vakuumskem področju spektra. Vzbujanje je enako kot pri ogljiku, ker se običajno določujeta skupaj. Žveplo se v večini slučajev določa na spektralni črti 1820,4 Å, medtem ko se črta S 1807,3 Å uporablja samo za visoke koncentracije v surovem železu. Pri določanju naletimo na iste težave kakor pri ogljiku, samo da imamo tu opravka z vplivom vsebnosti ogljika in vsebnosti mangana. Določevanje pod 5 »pik« ni zadosti natančno. Nehomogenost in problematika priprave vzorca je enaka kot pri ogljiku.

Rentgenska fluorescenca je z ozirom na žveplo relativno malo občutljiva in zato iz tega razloga odpade možnost določevanja žvepla v jeklu. Razen tega ne pride v poštev niti pri težkih osnovah surovega železa in ferolegur. Njene velike pred-

nosti so na področju vseh vrst goriv, kjer se lahko hitro in točno določi količina žvepla brez ločenja ogljikove oziroma organske faze. Znane so celo avtomatike za kontinuirano spremljanje žvepla v gorivu. Razen tega lahko odlično uporabimo rentgensko fluorescenco za kontrolo žvepla v žlindri skupno z analizo žlindre in za kontrolo nezaželenega žvepla v raznih dodatkih — kot apno, apnenec, dolomit, jedavec, boksit in podobno.

Težko je kritično pregledati to maso zelo kompliciranih kemičnih postopkov, zlasti še, ker se številni podatki v literaturi in izkušnje različnih laboratorijev zelo razlikujejo. Vseeno smo poskusili te podatke pregledno razvrstiti z ozirom na osnovne karakteristike metode, a to so: trajanje analize, spodnja meja racionalne določitve, povprečno območje natančnosti in univerzalnost. Tabela 6 prikazuje te podatke za metode določevanja ogljika. S časom je označen celokupen čas, ne pa samo čas dela določenega aparata, s katerim se često poskuša dati reklamno nerealno sliko.

S stališča časa odpadejo za rutinsko delo vse mokre in sežigne metode s klasično detekcijo. Vsekakor pridejo za spremljanje proizvodnje v obzir samo metode pod 10 minut. Tej zahtevi odgovarjajo praktično vse fizikalne metode in metode suhega sežiga s fizikalnim zaključkom. Večini zahtev moderne tehnologije odgovarjajo samo metode z analitskim časom pod 5 minut; v tem pogledu je najhitrejša termična analiza, sledijo ji pa vakuumska spektroskopija in katarometrija s »pin« tehniko. Malo daljša je navadna kulometrična, konduktometrična in infrardeča detekcija s suhim sežigom. Deloma bi lahko sem prišteli tudi magnetno metodo. Hitrosti končavanja S. M. procesa, pnevmatskih procesov in konverterjev odgovarja popolnoma samo termična analiza.

V pogledu občutljivosti do zelo nizkih koncentracij v barvastih kovinah odgovarja samo metoda sežiga z naknadno plinsko kromatografsko kumulacijo in detekcijo. Sem lahko prodremo tudi z nekimi specialnimi metodami razvijanja z zelo veliko zatehto. Plinska kromatografija, kot fizikalna metoda za pline, dopušča razumljivo tako občutljivost tudi pri analizi plinov. Najslabšo spodnjo mejo ima zaradi vpliva temperaturnih sprememb navadna metoda suhega sežiga s plinsko volumetričnim zaključkom; lahko pa s termostatiranjem absorberja in birete znižamo to mejo za približno 20-krat. Fizikalne metode po pravilu lahko določijo do 0,01 % ogljika, kar je za povprečno klasično metalurško tehnologijo čisto zadosti. Za zahtevo analiziranja na tretji decimalni pa moramo vzeti eno od sežignih metod s fizikalnim zaključkom, ali pa nekatere čisto klasične metode.

Natančnost fizikalnih metod je zlasti za bolj komplicirane materiale in točne zahteve premalo; izvzeta je vakuumska spektroskopija, ki je dosti natančnejša od ostalih fizikalnih metod. Zelo

Tabela 6 — Primerjava metod za ogljik

Metoda	trajanje min.	spodnja meja % C	povprečna relativna točnost ± % C	opombe
<b>Metoda razvijanja z zaključkom</b>				
gravimetričnim	120	0,001	1,5—3	samo karbonatni C
plinsko-volumetričnim	30	0,02	4—10	
Razklop in mokro zgorevanje	60—90	0,01	1,5—4	pretežno nekovine
<b>Metoda zgorevanja z zaključkom</b>				
gravimetričnim	60—90	0,001	1,5—4	vse vrste vzorcev, pri Vf. sežigu motijo večje količine Cr, Ni, Mn, Si, halogenov, N in organskih spojin
volumetričnim	35—45	0,005	2—10	
potenciometričnim	20	0,001	1—6	
plinsko-volumetričnim	5—7	0,1	2,5—10	
plinsko-volumetričnim $t^{\circ} = K$	5—7	0,005	2—6	
kulometričnim	3—5	0,001	1—2	
konduktometričnim	3—5	0,001	2—5	
katarometričnim	3—5	0,001	2—6	
katarometričnim + »pin« teh.	3—4	0,001	2—6	
IR absorbcija	3—5	0,005	2—6	
plinsko-kromatografskim	10—30	0,00003	2—10	
Termijska analiza	1—2	0,01	5—20	nelegirani do 1 %
Vakuumska spektroskopija	3—4	0,01	2—6	vsa jekla
Magnetska metoda	4—7	0,01	10—25	nelegirana jekla
Plinska kromatografija	5—10	0,00003	2—10	samo za pline

točne so počasne klasične metode. Na srečo so dosti hitrejšje sežigne metode s fizikalnim zaključkom še točneje; najbolj točna je kulometrična, ker je kulometrija absolutna metoda, in ni potrebno predhodno umerjanje z odgovarjajočimi standardi. Kar se tiče procesa in proizvodov, je natančnost teh metod odlična in popolnoma zadovoljuje večino zahtev v pogledu natančnosti.

Fizikalne metode so s stališča univerzalnosti zelo omejene, ker so uporabne običajno samo za neko ozko vrsto materiala; tako se plinsko kromatografska metoda omejuje samo na pline, a magnetna metoda in termična analiza samo na nelegirana jekla in nizke koncentracije. Izjema je zopet vakuumska spektroskopija, ki je na področju kovin univerzalna kljub raznim težavam. Najbolj univerzalne so gotovo metode suhega sežiga; te lahko uporabimo skoraj za vse vrste materiala pri brezhibno izdelanih pogojih dela. Težavam pri večjih količinah nekaterih legirnih elementov, kot so krom, nikelj, mangan, volfram, molibden, silicij in podobno se lahko izognemo z visokimi temperaturami, običajno z visokofre-

kvenčnim sežigom in z racionalno izbiro akceleratorjev.

Ce vzamemo v obzir vse štiri parametre, pridemo do sledečih zaključkov: magnetne metode so samo groba orientacija, a v pogledu hitrosti nimajo nobene posebne prednosti. Če damo prednost hitrosti in ako se zadovoljimo z natančnostjo  $\pm 5$  »pik«, bomo izbrali termično analizo direktno pri peči. Ker smo vezani samo na nelegirana jekla in na področje do 1 % ogljika, pridejo v poštev samo S. M. jekla in posebno zaključek procesa v pečeh. Minuto ali dve več trajajo določitve z vakuumsko spektroskopijo in visokofrekvenčnim sežigom s »pin« tehniko s katarometrično detekcijo in časovno integracijo. Natančnost teh metod je približno ista, medtem ko je spodnja meja določevanja pri sežigu za en velikostni razred nižja. Hitrost teh dveh metod so poskušali zvečati s tem, da so aparate namestili direktno pri peči. To pa vseeno ni dalo zaželenih rezultatov, ker so ljudje pri peči izgubili več časa za pripravo vzorca kot izkušeni ljudje v laboratoriju, a aparature so v nespretnih rokah in v brutalnih pogojih delale manj natančno in so se hitro kvarile. Ni treba, da



Tabela 7 — Primerjava metod za žveplo

Metoda	trajanje min.	spodnja meja % S	povprečna relativna točnost ± % S	opombe
<b>Metoda razvijanja z zaključkom</b>				
gravimetričnim	240	0,001	4—10	litina nelegirano jeklo, železo
jodometričnim	25—40	0,001	3,5—20	
kompleksometričnim	25	0,001	6—10	
Razklop z gravimetričnim zaključkom	240	0,001	4—10	pretežno nekovine
<b>Metode zgorevanja z zaključkom</b>				
gravimetričnim	120—150	0,001	4—8	vse vrste vzorcev; za abs. vrednosti obvezen Vf. sežig posebno za nekovine; motijo halogeni N, Se, B
volumetričnim	8—10	0,005	4—10	
acidimetričnim	5—10	0,005	2,5—15	
jodometričnim	5	0,005	3,5—10	
potenciometričnim	5—6	0,005	3—6	
kulometričnim	5	0,001	2—6	
konduktometričnim	3—5	0,001	2—10	
plinsko-kromatografskim	10—30	0,00005	2—10	
spektrofotometričnim	40	0,0001	4—10	
Vakuumska spektroskopija	3—4	0,005	4—10	vse vrste jekla
Rentgenska fluorescenca	5—20	0,005	2—8	lahke in srednje osnove
Plinska-kromatografija	5—10	0,00005	2—10	samo za pline

razlagam, kako bi to izgledalo pri nas. Drugi razred hitrosti, to je 3 do 15 minut, zadovoljujejo vse ostale sežigne metode z izredno natančnostjo, zlasti še pri visokofrekvenčnem sežigu in fizikalni detekciji. Tu je treba poudariti, da so absolutne samo kulometrične metode, medtem ko so vse ostale metode relativne in jih je treba umerjati s standardi. Pri pogojih kontrole proizvodnje je to neprijetno in časovno otežkočeno. Za določevanje zelo malih količin ogljika v barvastih kovinah in slično bomo seveda izbrali sežigno metodo s plinsko kromatografsko detekcijo, katera s svojo kumulativnostjo zagotavlja odlično občutljivost. Na vsak način bomo tudi za katerokoli problematiko plinske analize izbrali plinsko kromatografske metode.

Tabela 7 prikazuje enak pregled za metode določevanja žvepla. Tu vprašanje hitrosti ni tako akutno, zato zadostuje drugi razred hitrosti. V ta razred lahko razporedimo skoraj vse pokazane metode, razen klasičnih, gravimetričnih in volumetričnih postopkov, bodisi direktno ali pa preko sežiganja.

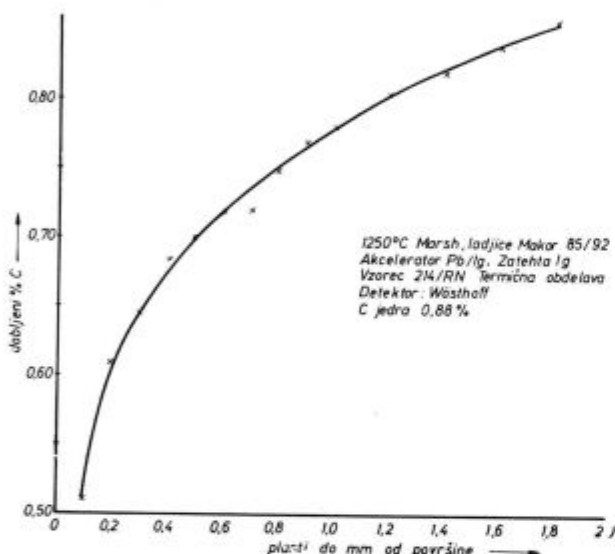
Občutljivost vseh omenjenih metod je več ali manj na tretji decimalki; izjema sta spektrofotometrično določevanje, ki sega do 4 decimalke, in plinska kromatografija, ki zajame še malo nižja področja. Za barvaste kovine in material z zelo nizkim žveplom bomo razumljivo izbrali te nazadnje omenjene metode.

Povprečna natančnost metod za določevanje žvepla je malo manjša od odgovarjajočih metod za ogljik. Ni še točno znano ali je vzrok samo v kemizmu in metodiki ali v manjšem pritisku metalurške tehnologije na problem natančnosti določevanja. Tudi tu je ena od najnatančnejših, poleg tega pa absolutna, sežigna metoda s kulometrično detekcijo. Sežigne metode s fizikalno detekcijo so malo natančnejše od istih metod s kemično detekcijo, kar je povsem razumljivo.

Kakor pri ogljiku so tudi tu sežigne metode univerzalne in se lahko uporabijo za praktično vse materiale. Da dobimo stehiometrične vrednosti, so potrebne visoke temperature, ki jih obvezno dosežemo z visokofrekvenčnim sežigom in pravilno izbranimi akceleratorji. Ni potrebno posebej naglasiti, da tudi tu motijo halogeni, dušikove spojine, selen in bor, poleg legirnih kovin z visoko afiniteto do kisika, ki smo jih omenili že pri ogljiku. Isto univerzalnost ima samo vakuumška spek-

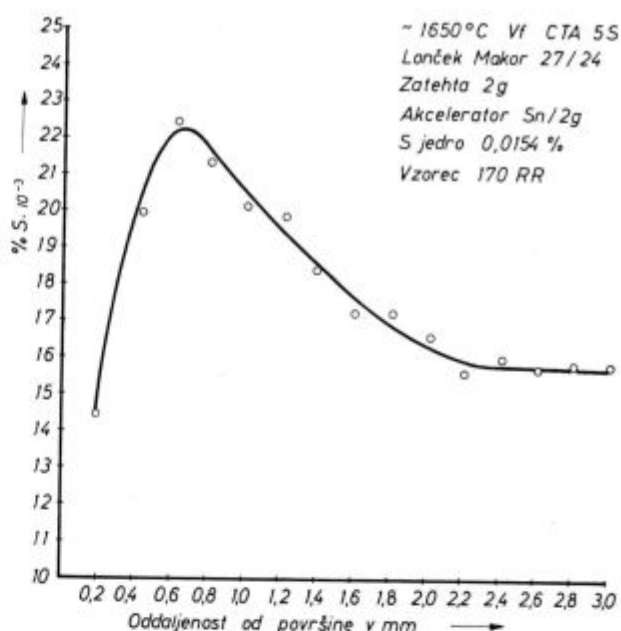
troskopija, ki jo lahko uporabimo pri vseh vrstah jekla — in do neke mere tudi za nekovine. Fluorescenca X žarkov je omejena samo na lahke in srednje osnove, to je goriva, lahke kovine, metalurške dodatke s srednjo in težko osnovo itd. Razklope uporabljamo pretežno pri nekovinah. Metode razvijanja so možne samo pri enostavnih vzorcih, kot so nelegirana jekla, litina in železo. Plinska kromatografija je seveda samo za pline ali detekcijo po sežigu.

Primerjanje vseh 4 parametrov je pri žveplu mnogo lažje, ker se podatki mnogo bolj ujemajo. Tukaj ne moremo z izbiro ene ali druge metode dosti zgrešiti, in često se odločimo na bazi izbire pri ogljiku. To je potrebno zaradi enostavnosti metode in zmanjšanja stroškov za opremo. Naravno je, da se to ne nanaša na specialne zahteve, pri katerih je en parameter podčrtan, na primer natančnost ali občutljivost.



Slika 3  
Razogljičenje jekla

Ker pokrivajo sežigne metode do danes še vedno 85 % vseh določevanj ogljika in žvepla, dovolite, da se dotaknemo nekoliko problemov na poti najnovejšega razvoja teh metod v smeri povečanja občutljivosti in natančnosti. Vse kemične metode praktično izhajajo iz ostružkov, kot neposrednega vzorca. Ta ostružek je lahko tudi nehomogen iz sledečih možnih vzrokov: nehomogen je lahko že sam vzorec zaradi odgorevanja in migriranja med hlajenjem ali termično obdelavo, kar se lepo vidi na diagramu (sl. 3) odvisnosti koncentracije ogljika v termično obdelani gredici v odvisnosti od mesta jemanja vzorcev. Nekaj podobnega se lahko zgodi tudi pri kontaminaciji termično obdelanega komada v atmosferi žvepljenih oksidov, ki nastajajo iz slabega goriva. Iz diagrama (sl. 4) se jasno vidi, kako je žveplo penetriralo v zunanje sloje gredice. Nadaljnji vzrok nehomogenosti so lahko vključki, neenakomerno izločeni ogljik, izceje in slično. Razen tega lahko pride do izgube



Slika 4  
Penetriranje žvepla

ogljika na površini ostružka pri vrtanju ali struženju trdih kvalitet; znano je, da lahko pri koncentracijah nad 0,4 % ogljika ob tej priložnosti oksidira del ogljika. Napako odpravimo s hlajenjem s čistim zrakom ali inertnim plinom. Pri pripravi in delu z ostružkom lahko pride do njegove separacije po velikosti in teži delca. V poedinih frakcijah so lahko koncentracije ogljika občutno različne in pri slabi homogenizaciji privedejo do napačnih rezultatov. Primer tako slabo pripravljenega ostružka je vzorec št. D 8, vzet iz izmenjave analiz v železarnah. Obdelavo kaže tabela 8. Najprej je ostružek verjetno dobljen iz cevi z debelimi stenami, ki imajo različne koncentracije ogljika in žvepla na eni in drugi strani; nadalje ostružek ni homogeniziran, kar je privedlo do velikih razlik rezultatov pri poedinih eksperimentatorjih. Analiza ogljika poedinih frakcij ostružka jasno razlaga situacijo.

Druga smer povečanja natančnosti je nižanje kontaminacije, kar je izredno važno še posebej pri določevanju nizkih koncentracij, pri sporih in v bližini predpisanih mej. Pri vrtanju ali struženju pridejo male količine svedra oziroma strugarskega noža v vzorec in lahko tako povišajo koncentracijo ogljika. Zelo nevarno je to pri pripravi ostružkov trdih zakaljenih predprob, katere običajno obdelujemo z »vidia« orodjem. Ker je vidia karbid z visokim procentom ogljika, lahko pride do občutne kontaminacije, pri drobljenju noža oziroma svedra pa celo do katastrofalno visokih rezultatov. Če pri tem hladimo s komprimiranim zrakom, lahko zvišamo rezultate tudi zaradi oljne megle, ki je običajno v komprimiranem zraku, če ga predhodno ne čistimo. V tej smeri se raziskuje obdelovanje z zelo trdimi keramičnimi noži iz sintranega aluminijevega oksida, kot je na primer poznani »degusit«. Tu je kontaminacija neopazna, ker nož

Tabela 8 — Raziskovanje na vzorcu št. D 8

## Pregled rezultatov kontrole

% C dobljen v laborato- rijah	Jesenice	del vzorca poslan laboratoriju				% C
		Ravne	Store	Sisak	Zenica	
0,297		0,300	0,295	0,300	0,310	0,300
0,242		0,240	0,234	0,245	0,237	0,240
0,273		—	0,28	—		0,276
—		0,285	—	0,28	0,272	0,279
0,261		0,247	—	0,24	0,25	0,249

Vsebnost ogljika v frakcijah vzorca					
frakcija v $\mu$	< 50	50—100	100—200	200—500	> 500
% C v frakcijah	0,37	0,33	0,28	0,22	0,20

## Pregled izmenjave rezultatov

Oddan	Jesenice	Ravne	Store	Kemijski laboratorij železarne					
				Sisak	Zenica	Ilijaš	Vareš	Nikšič	Skopje
% C	0,297	0,24	0,28	0,28	0,25	0,25	0,32	0,32	0,28
					0,25		0,32		

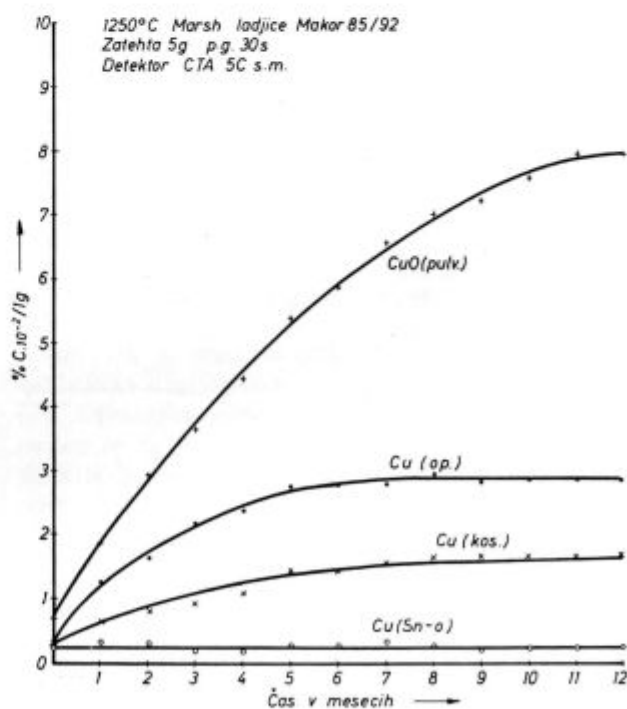
nima ogljika; slučajno oddrobljene delce lahko opazimo zaradi svetle barve.

Nadaljnji vzrok kontaminacije so lahko keramične sežigne ladjice in lončki. Ti lahko vsebujejo občutne količine ogljikovih ali žveplovih spojin v obliki primarne ali sekundarne kontaminacije. Primarna kontaminacija izvira iz samega materiala keramike, sekundarna se pa nanese med delom na površine in v pore keramike iz okolice. Sekundarno kontaminacijo lahko odstranimo s predhodnim žarjenjem na visokih temperaturah v toku kisika, pri tem pa izgubimo energijo, čas — in kar je najbolj važno, občutno menjamo termične lastnosti keramike. Vpliv primarne kontaminacije je težko točno določiti in korigirati, ker je vpliv odvisen od sežiga, taline in vsakega poedinega komada keramike. Najboljša rešitev v tem smislu je garantirano čista keramika, ki je zaradi izredno nizkih in konstantnih vrednosti kontaminacije ni treba predhodno žariti.

Še en izvor za kontaminacijo so lahko dodatki pri sežigu — tako imenovani akceleratorji. Ti lahko že vsebujejo relativno večje ali manjše količine ogljikovih ali žveplovih spojin. Če so te količine male in akcelerator tehtamo, lahko dobro korigiramo dobljene rezultate. Teže je, če se akceleratorji kontaminirajo na površini pri pripravi in delu. Te vrednosti so nekonstantne in se težko korigirajo. Do kontaminacije lahko pride tudi potom absorpcije ali kemične reakcije s površino

akceleratorja, kar je odvisno od aktivne površine, vrste akceleratorja in pogojev.

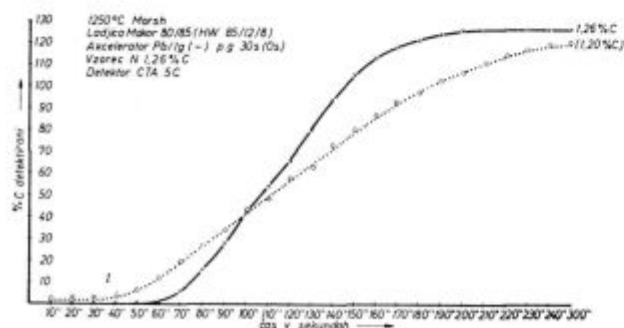
Diagram (sl. 5) prikazuje rezultate enoletnega spremljanja take kontaminacije bakrovega akcele-



Slika 5  
Potek kontaminacije Cu in CuO

ratorja: zgornja krivulja se nanaša na pulveriziran bakrov oksid, druga na drobne bakrove ostružke, tretja na baker v komadih, četrta pa na isti baker s pokositreno in oksidirano površino. Vrednosti se nanašajo na količino ogljika v enem gramu akceleratorja. Vidimo, da je porast kontaminacije občuten, v kolikor površina ni dobro zaščitena. Priporoča se torej uporaba kovinskih akceleratorjev s čim manjšo površino, in še to zaščiteno proti reakcijam z atmosfero okolice. Isto ali manj vpadljivo sliko dobimo tudi za žveplo, ker je v atmosferi vedno nekaj žveplovih oksidov, ki jih je sicer manj, so pa bolj reaktivni.

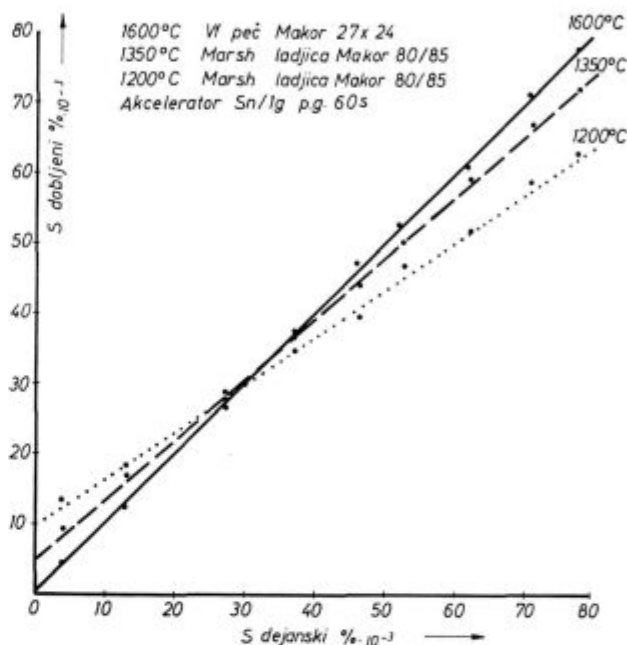
V primerjavi s fazo detekcije ogljikovih oziroma žveplovih oksidov je faza zgorevanja mnogo manj raziskana in izpiljena, čeprav so ti procesi važni za hitrost, občutljivost in natančnost metode. Če spremljamo potek zgorevanja ogljika v Marsovi peči, vidimo, da zgoreva relativno počasi, potem pa se asimptotsko približuje pravi vrednosti. Pri klasičnih arbitražnih določevanjih je čas zgorevanja daljši, celo do 20 minut. Vzrok temu je slaba prevodnost toplote ladjice in neprekinjen tok kisika. Zgorevanje se prične zgoraj z močno oksidacijo, kar ustvarja gosto, kompaktno talino, ki zmanjšuje dostop kisika in zavira reakcijo zgorevanja. Bolje je, če vzorec predhodno sintram brez dostopa kisika in tako ustvarimo večjo reakcijsko površino. Vendar pa je sintranje pri ladjicah z manjšo toplotno prevodnostjo počasno in nepopolno. Za pravilen potek tega procesa so potrebne ladjice z veliko toplotno prevodnostjo, pri katerih je zelo priporočljivo predhodno sintranje brez dostopa kisika — tako imenovano predzgorevanje. V nasprotnem slučaju lahko pride do premočnega taljenja zaradi resonance dovedene in reakcijske toplote. Zaradi večjega efekta sintranja uporabljajo moderne metode talila, ne glede na vrsto vzorca in temperaturo. Ti postopki omogočajo pri ogljiku hitro in stehiometrično zgorevanje v treh do štirih minutah. Primer časovnega posnetka vidimo na diagramu (sl. 6). Pogoji dela so razvidni iz diagrama. Iz poteka krivulje istočasno tudi vidimo, da do zgorevanja v času prve minute praktično ne pride, iz česar izhaja, da je oblika in način dodajanja akceleratorja nepomembna, ker



Slika 6  
Časovni posnetek zgorevanja

se že pred pričetkom prave reakcije nahaja v raztaljenem stanju. Točkasta krivulja na istem diagramu prikazuje primerjalno potek take krivulje po klasičnem postopku.

Zgoraj omenjeno je še akutneje pri žveplu, ker žveplo v Marsovih pečeh z običajnimi temperaturami ne zgoreva stehiometrično in kaže le neke določene empirične vrednosti, ki so močno odvisne od pogojev dela. Žveplo zgoreva kvantitativno samo pri temperaturi nad 1420°C z obveznim predzgorevanjem in akceleratorjem. Pri nižjih temperaturah dobimo empirične vrednosti, ki so pri uporabi sintranja in talil vsaj konstantne, da se lahko izvrši več ali manj točna korektura. Na diagramu (sl. 7) je prikazana takšna korekturna



Slika 7  
Odvisnost rezultatov za žveplo od temperature

krivulja: na abscisi so dejanske vrednosti, na ordinati pa dobljene vrednosti za žveplo. Pri stehiometričnem delu dobljena krivulja mora biti premica pod kotom 45°, kot izvlečena črta na prikazanem diagramu. Črtasta oziroma pikčasta črta je dobljena na isti način pri 1350°C oziroma 1200°C. Korekturne krivulje sekajo stehiometrično pri cca 0,030—0,035 % žvepla; gornjim manjšim vrednostim je vzrok nepopolno zgorevanje, kakor tudi absorpcija žveplovih oksidov v politenski cevi. Spodnji povišani del krivulje še ni popolnoma pojasnjen, vendar je v zvezi z desorpcijo žveplovih oksidov v politenski cevi. Kolikor manjša je temperaturna razlika, toliko manjši je kot sekanka krivulj in odgovarjajoča korektura. Pri izgubi žveplovih oksidov je treba omeniti tudi to, da železo in drugi oksidi na hladnih mestih peči reagirajo z žveplovim oksidom in ga zadržujejo. Da bi to preprečili, delamo na filtriranju zgorelih plinov v vroči coni.

Pri visokofrekvenčnem zgorevanju se procesi predzgorovanja in sintranja avtomatsko vzpostavljajo. Prvič — z vseh strani prodre kisik, in to z določeno zamudo, drugič — reakcija se širi od jedra k zunanosti in ne obratno kot pri uporovnem zgorevanju. Visoke temperature zgorevanja premikajo dinamična ravnotežja  $\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2$  in  $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$  v smer nižjih oksidov. Pri žveplu je to ugodno, ker rabimo za detekcijo žveplov oksid, medtem ko dobimo pri ogljiku nizke rezultate, ker ogljikov monoksid ne moremo zaznati. To hibo odstranimo z naknadnim zgorevanjem monoksida na platinskem katalizatorju.

Zgoraj smo omenili, da je uporaba akceleratorjev važna zaradi enakomernega zgorevanja in boljšega sintranja, ki je povezano z vprašanjem hitrosti in kvantitativnosti zgorevanja. Pomembnejši je vpliv regulacije akceleratorjev v procesu oksidacije, to je zgorevanje osnovne mase vzorca, vključno z oksidacijo ogljika in žvepla v ogljikov dioksid oz. žveplov dioksid. Poznamo dve vrsti regulacijskih vplivov: prenos kisika in postopna oksidacija. S prvim faktorjem imamo opraviti pri oksidnih dodatkih z večjo količino kisika, z drugim pa pretežno pri kovinskih dodatkih. Prenos kisika je v nekem smislu kataliza, ki poteka dovolj hitro, saj se kisik nahaja v talini v neposrednem stiku z vzorcem. Zaradi osiromašenja kontaktnih slojev je reakcija proti koncu občutno počasnejša. Kovinski akceleratorji imajo običajno manjšo afiniteto do kisika kot osnovna masa vzorca. Zato se mora kvantitativno oksidirati, to je zgoreti, celotni vzorec pred občutno oksidacijo akceleratorjev. Med to reakcijo nastajajo kljub temu male, vendar zadostne količine kovinskih oksidov akceleratorjev, ki delujejo na principu prenosa kisika. Naslednja faza močne oksidacije akceleratorja potegne za seboj tudi najmanjše sledove vzorca in garantira hitro in kvantitativno oksidacijo.

Posebno področje razvoja predstavlja prodor metod suhega sežiga na področje določevanja žvepla v ogljikovodikih, to je pretežno v gorivih in mazivih. Zgoraj smo videli, da se to lahko mnogo lepše in hitreje izvede z metodami fluorescence X žarkov, vendar je oprema zato nepriemerno dražja in bolj komplicirana. Zaradi razširjenosti in relativne enostavnosti sežignih metod se stremi za tem, da se izdelava odgovarjajoča tehnika tudi za te materiale. Princip je isti, imamo pa težave zaradi velike hlapljivosti, nepopolnega zgorevanja in velikih količin vode in ogljikovega dioksida. Zaradi relativno nizkega vrelišča prihaja do razprševanja, material zelo izpareva in nastajajo izgube. Velika količina pare ne zgori kvantitativno, ker se prehitro oddalji iz vroče cone. Velike količine sežignih produktov osnovnega materiala, to je vode in zlasti ogljikovega dioksida, otežujejo detekcijo. Vsem težavam so se poskušali ogniti z zmanjšanjem zatehte in inertnimi dodatki. V kulometričnem področju je izdelana sežigna celica z majhnim trakom filter papirja, na katerega nanesemo kapljico, to je cca 5 mg goriva, ki ga nato

sežgemo z infra rdečim snopom, nastale pline pa vodimo v kulometrično celico. Mnogo elegantnejša je ameriška rešitev z visokofrekvenčnim sežigom cca 50 mg ogljikovodikov v specialnem lončku; nezgorele pare se kvantitativno sežgejo naknadno z visokofrekvenčno gretim vložkom na izhodu sežigne celice. Zaradi zmanjšanih zateht je zmanjšana občutljivost, ki je za navadne tehnološke potrebe popolnoma zadostna. Velika prednost pa je v tem, ker se lahko z malimi adaptacijami uporabljajo standardni aparati.

V isti smeri, to je v smeri občutljivosti, natančnosti in specifičnosti, se morajo razvijati tudi ostale omenjene metode za določevanje žvepla in ogljika. Pri vakuumski spektroskopiji je potrebno povečati občutljivost — tako za ogljik kakor tudi za žveplo, zmanjšati vpliv mikronehomogenosti pri visokih ogljikih, izdelati tehniko priprave reprezentativnega vzorca. Fluorescenca X žarkov mora na področju določevanja žvepla najti možnosti za povečanje občutljivosti zlasti v ferolegurah in metalurških dodatkih s težjo osnovo. Določevanje žvepla v lahkih osnovah bo možno tudi z aktivacijsko analizo, ampak so za sedaj še velike težave, ker je žveplo samo  $\beta$ -emiter in ker naletimo na močne motnje spremljajočih elementov. Aktivacijska določevanja ogljika so nemogoča.

Vse omenjene metode so danes v stanju limitiranja, to pomeni, da je pri velikem razvoju merske tehnike, obsežnem raziskovanju in velikih vlaganjih možno samo sorazmerno malo približevanje k optimalni rešitvi, ki jo zahteva razvoj moderne tehnologije. Vzrok leži v tem, da te metode pripadajo tako imenovani ločeni kontroli, ki izgublja dosti časa za jemanje, pripravo in transport reprezentativnega vzorca, analitično kontrolo in transport podatkov. Veletehniško rešitev bo morala analitika v bodoče poiskati v vključeni kontroli, katera bo v proizvodni verigi neprekinjeno ali s punktiranjem s kompjutersko obdelavo dala podatke o količini in gibanju ogljika in žvepla. Take rešitve že srečamo na pr. v neprekinjeni kontroli žvepla v gorivu s fluorescenco X žarkov, v kontroli ogljikovih in žvepljenih spojin v plinski fazi metalurških agregatov s plinsko kromatografijo ali potencialno sondo in v bilanci ogljika konverterskih in pnevmatskih procesov. Dovolite, da zaključim z opozorilom, da nikoli ne smemo pozabiti, kako taka specialna avtomatika kmalu degenerira in ne pomeni nič, če za njo ne stoji dober analitik s potrebno klasično opremo in velikim poznavanjem problematike.

#### Literatura

1. HANDBUCH FÜR DAS EISENHÜTTENLABORATORIUM  
Band 2, 1966, Verlag Stahleisen, Düsseldorf
2. HANDBUCH FÜR DAS EISENHÜTTENLABORATORIUM  
Band 1. 1960, Verlag Stahleisen, Düsseldorf

3. HANDBUCH FÜR DAS EISENHÜTTENLABORATORIUM  
Band 4. 1955, Verlag Stahleisen, Düsseldorf
4. dr. S. Spauszus: METHODEN DER CHEMISCHEN STAHL- UND EISENANALYSE  
1967, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
5. ANALYSE DER METALLE  
Band 2, 1961, Springer Verlag, Berlin (Göttingen) Heidelberg
6. 1967 BOOK OF ASTM STANDARDS  
Part 32, Chemical Analysis of Metals; Sampling and Analysis of Metal Bearing Ores, American Society for Testing and Materials
7. 1967 BOOK OF ASTM STANDARDS  
Part 9, Cement, Lime, Gypsum, American Society for Testing and Materials
8. dr. Carl Zerbe: MINERALÖLE UND VERWANDTE PRODUKTE  
1952, Springer Verlag, Berlin (Göttingen) Heidelberg
9. Charles M. Dozin: MODERN METHODS OF ANALYSIS OF COPPER AND ITS ALLOYS  
1963, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York
10. Z. S. Muhina: METODI ANALIZA METALLOV I SPLAVOV  
1959, Gosudarstvennoe izdatelstvo oboronnoj promišlennosti, Moskva
11. A. N. Zajdel E. Šrejder: SPEKTROKOPIJA VAKUUMNOGO ULTRAFIOLETA  
1967, Izdatelstvo »Nauka« Moskva
12. V. I. Teplouhov: EKSPRESS ANALIZ STALI  
1961, Gosudarstvennoe naučno—tehničeskoe izdatelstvo literaturi po černoj i cvetnoj metallurgii, Moskva
13. STALEPLAVILNOE PROIZVODSTVO II  
1964, Izdatelstvo Metallurgija, Moskva
14. CONSTITUENT ELEMENTS IN STEEL AND CAST IRON  
London and Scandinavian Metallurgical Co Limited
15. N. Howell Furman: STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS  
Sixth Edition, D. Van Nostrand Company INC. New York
16. THE DETERMINATION OF GASES IN METALS  
1960, The Iron and Steel Institute
17. G. Grane R. Marotz und S. Eckhard: ENTWICKLUNG UND STAND DER VAKUUMSPEKTROMETRIE  
Z. f. anal. Chemie, 1963 Band 192, str. 137
18. C. A. E. Shagahan, B. Sc. F. R. I. C., F. I. M: RECENT AND FUTURE DEVELOPMENTS IN THE CHEMICAL CONTROL OF STEEL COMPOSITION AND MANUFACTURE  
Steel Times, 1966, october, str. 223
19. STAHL UND EISEN  
1968, 9, str. 444
20. E. Köhlhaas, F. Scheiding: DER NACHWEIS VON KOHLENSTOFF MIT DER ELEKTRONENMIKROSONDE  
Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1969, Nr. 1, str. 47
21. Stahleisenkalender 1956

## ZUSAMMENFASSUNG

In der umfassenden Übersicht sind die wichtigsten Materialien in denen Kohlenstoff und Schwefel bestimmt werden, so wie die Konzentrationsbereiche dieser Elemente angegeben. Die Ansprüche über die Empfindlichkeit, Genauigkeit und die Geschwindigkeit der Bestimmungen werden behandelt. Die einzelnen Verfahren der Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel sind in der Übersicht auf die chemischen und physikalischen zerteilt, diese sind dann noch weiter nach dem Bestimmungsprinzip der Verbrennung und der Detektion unterteilt.

Eine kurze kritische Bewertung der erwähnten Verfahren gibt uns den Einblick über die mögliche Geschwindigkeit, Empfindlichkeit und Genauigkeit der Bestimmungen. Unter Beachtung dieser Angaben können wir uns bei der Auswahl der Verfahren und der Geräte für die einzelnen Verfahren orientieren. Da zur Zeit in 85 % aller Fälle die Verbrennungsmethoden Gebrauch finden, werden die Hauptprobleme aus diesem Bereich angedeutet.

Zum Schluss sind dann noch die möglichen Richtungen der weiteren Entwicklung bei der Kohlenstoff und Schwefelbestimmung angegeben.

## SUMMARY

In the general survey of the main materials where carbon and sulphur are determined usually concentration ranges are given. Demands for sensitivity, accuracy, and determination rate are discussed. The methods for determination of carbon and sulphur respectively are divided into chemical and physical ones, and each group is further divided due to the principles of determination, combustion, and detection.

A short critical estimation of the mentioned methods gives an insight into their possibilities according to the

speed, sensitivity, and accuracy. Thus the right method and equipment can be chosen for individual problems.

Because combustion methods are used in more than 85 % of all the cases the main problems of development in this field are given.

In the conclusion existing and possible directions of the development of the methods for control of carbon and sulphur content are presented.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В общем осмотре главных материалов в которых определяем углерод и серу обыкновенно поданы пределы концентрации. Рассмотрены требования что касаются чувствительности, точности и быстроты определения. В осмотре методы для определения углерода и серы разделены на химические и физические; раздел также по принципу определения-згоранием и поглощением. Короткая критическая оценка упомянутых методов определения нас

знакомит с скоростью, чувствительностью и точностью анализа. На основании этого можно ориентироваться при выборе метода и технического оборудования для отдельных методов химического анализа . . .

Так как при 85 % случаях применяется метод згорания, то главным образом приведены проблемы развития в этой области. В заключении рассмотрены дальнейшая развития методов определения этих элементов.