

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-06-13

## СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

© М. И. Акланд, В. И. Поносов

### REFERENCE MATERIALS AND THEIR USE

© M. I. Akland, V. I. Ponosov

#### Предисловие

Значение аналитической химии и ее роль в современной промышленности сейчас трудно переоценить. Это особенно относится к черной металлургии. В этой области нет такой стадии процесса, начиная с подбора сырых материалов и кончая выпуском готового продукта, где можно было бы обойтись без участия химика и без учета полученных им результатов.

Помощь химика-аналитика нужна при всяком изменении технологического процесса, при осуществлении мероприятий, направленных к повышению качества продукции, снижению потерь, интенсификации производства или при выпуске новых видов материалов и изделий.

Решая ряд вопросов, возникающих в повседневной работе, химик все чаще пользуется стандартными образцами, которые оказывают ему значительную помощь. За последние пять лет стандартные образцы настолько прочно и широко вошли в обиход, что работать без них в настоящее время не представляется возможным.

Особенно возросло значение стандартных образцов в условиях военного времени. Во-первых, вследствие изменения номенклатуры продукции заводов заводские химики были вынуждены в кратчайшие сроки осваивать анализ новых видов материалов. В этом отношении только стандартные образцы могли служить критерием правильности получаемых результатов. Во-вторых, заводские химики, не отставая от работников других профессий, повышающих производительность труда на всех участках производства, стремятся ускорить контроль производства, заменяя длительные методы анализа более быстрыми; и здесь стандартные образцы дают заводскому химику гарантию в достаточной надежности и точности вновь применяемых ускоренных методов анализа. В-третьих, в связи с дефицитностью ряда химических реактивов, химической посуды и других материалов заводской химик в ряде случаев вынужден в ходе анализа заменять отдельные операции другими. И здесь наилучшим критерием правильности работы является проверка нового хода анализа на стандартном образце.

Издание настоящей брошюры является поэтому вполне своевременным. Цель ее — объяснить значение стандартных образцов, принципы, на которых основано их применение, и обратить внимание на общие положения, которые следует иметь в виду при пользовании ими.

Все замечания, основанные на опыте работы со стандартными образцами, и указания на встречающиеся при этом затруднения будут приняты лабораторией С. О. с благодарностью.

*Нач. лаборатории Г. Ф. Проскурякова  
Ст. инж. исслед. лаборатории М. И. Акланд  
Ст. инж. исслед. лаборатории В. И. Поносов*

#### I. Задачи заводского химика-аналитика

Задачи, которые заводской химик-аналитик решает, прибегая к помощи стандартных образцов, могут быть разбиты на три широких группы:

- 1) разработка новых или видоизменение старых методов химического анализа;
- 2) текущий контроль за правильностью выполнения анализов;

- 3) выполнение экспресс-анализов, основанных на определении неизвестной величины путем сравнения с эталоном.

#### II. Что такое стандартный образец?

Стандартный образец (С.О.) — это практически однородный в отношении стандартизируемых элементов материал, обычно в виде мелких зерен. Содержание элементов в нем определяется

путем многократных анализов с применением различных методов. Установленное содержание стандартизированных элементов указывается в свидетельстве, прилагаемом к данному С.О.

С.О. служит эталоном при определении химического состава того вида материала, из которого он приготовлен. В методах анализа, основанных на сравнении искомой величины с известной, он является своеобразным мерилем химического состава, пользуясь которым проводят измерения содержания определяемого элемента.

*Примечание.* Практически однородный по стандартизируемым элементам материал следует понимать в том смысле, что существующая неоднородность образца принятыми методами анализа при принятых навесках (ОСТ) не обнаруживается, так как она меньше погрешности, присущей самому методу анализа.

### III. Положения, на которых основано применение стандартных образцов

Применение стандартных образцов основано на следующих исходных положениях.

1. Совпадение результатов анализа, выполненного по методу, принятому для данного стандартного образца, с данными свидетельства позволяет рассчитывать на то, что этот метод, будучи применен к анализу неизвестного материала близкого состава и физической природы, даст результаты той же степени точности.

Исходя из этого, при помощи стандартного образца проводят проверку метода анализа.

2. Если два материала, один из которых — стандартный образец, а другой — неизвестный, но близкий по составу, проведены параллельно через все этапы данного аналитического метода, и при этом для определяемого элемента в стандартном образце получим результат, совпадающий с данным в свидетельстве, то мы можем рассчитывать, что результат определения того же элемента в неизвестной пробе также отвечает его истинному содержанию.

На этом основании стандартные образцы применяют для контроля правильности результатов при анализе неизвестных материалов.

*Примечание.* Под совпадением результата анализа с данным в свидетельстве подразумевается сходимость в пределах допустимой погрешности (ОСТ), свойственной данному методу.

Если результаты анализа стандартного образца не совпадают с данными свидетельства, причем расхождения превышают допустимые погрешности определений, химик обязан выяснить причины этих расхождений.

Имея в С.О. надежные эталоны химического состава, химики широко применяют их в методах

анализа, основанных на сравнении определяемой величины с известной (колориметрия, фотоколориметрия, полярография, спектральный анализ и пр.) для расчета содержания искомого элемента в исследуемом материале по содержанию его в С.О., а также для установления эмпирических титров в объемно-аналитических методах анализа.

Пользуясь С.О. как эталонами для сравнения и для установления эмпирических титров и проведя их через все операции анализов параллельно с исследуемой пробой, в известной степени автоматически исключается значительная часть систематических погрешностей определения (методических, инструментальных и личных), поскольку они одинаковы и для С.О., и для пробы. Обязательным условием правильности результатов является правильность самого метода определения и его одинаковое выполнение. Критерием правильности в этом случае служит параллельно проведенный анализ второго С.О. в качестве контрольного.

*Примечание.* При разработке нового и проверке существующего метода заводский химик чаще всего не располагает временем, необходимым для исследования многих обстоятельств, влияющих на точность определения.

Наиболее важные из них: загрязнение реактивов, растворимость стеклянной посуды, погрешности весов, разновесов и мерной посуды; оперативные ошибки, например, неправильная температура сжигания или прокаливания; методические ошибки, как то: растворимость осадка, влияние других элементов (соосаждение или возможное каталитическое действие), индуцированные или побочные реакции в данной системе, обратимость реакций, неопределенный состав осадков после прокаливания, субъективные погрешности, например дальтонизм, и наконец, случайные погрешности определения.

Вместо того чтобы определить каждый из этих факторов в отдельности, химик, анализируя стандартный образец, может (за исключением случайных погрешностей) установить их совместное влияние в кратчайший срок. Если найденное содержание элемента С.О. совпадает с указанным в свидетельстве, химик может быть уверен в том, что совокупность перечисленных факторов в процессе выполнения анализа С.О. не вызвала погрешности и что метод является надежным, что точность его лежит в пределах расхождений между полученными результатами и данными свидетельства и что он пригоден для анализа неизвестного материала подобного состава.

Было бы, конечно, целесообразно, чтобы заводский химик имел в своем распоряжении стан-

дартные образцы для каждого вида различных материалов, которые ему приходится анализировать. Например, на металлургическом заводе нужны не только стандартные образцы всех видов сырых материалов, но также образцы всех видов продукции, получаемой разными процессами, по ряду марок в каждой группе.

Однако практически это невозможно, а в ряде случаев в полном сходстве стандартного образца и исследуемого материала нет необходимости.

#### IV. Правила применения стандартных образцов

Чтобы не впасть в ошибки при пользовании стандартными образцами, необходимо соблюдать следующие правила.

**ПРАВИЛО 1.** При анализе какого-либо материала с применением С.О. желательно подбирать близкие по типу образцы, т.е.: а) по качественному химическому составу в целом; б) по количественному содержанию искомого элемента; в) по их физической структуре.

Отклонение от этого общего правила можно допускать лишь после тщательного обсуждения в каждом конкретном случае.

а) Положение, что стандартный образец может применяться лишь при анализе материалов, близких по качественному составу, весьма существенно. Например, в ряде случаев нельзя применять стандартный образец легированной стали при контроле анализа простой углеродистой стали и наоборот.

При определении содержания марганца в легированной стали вследствие влияния могущих присутствовать в значительном количестве хрома, ванадия, вольфрама, никеля или кобальта не может применяться для контроля или для установления титра С.О. углеродистой стали. Точно так же С.О. не может служить эталоном на фосфор для другого материала, если в отличие от него исследуемый материал содержит значительные количества мышьяка, ванадия, вольфрама, кремния, титана или циркония. Содержание серы, определенное методом отгонки в двух разных образцах, не соответствует действительному, если один из образцов содержит алюминий, титан, вольфрам, молибден или значительно отличается от другого по содержанию углерода.

Стандартный образец легированной стали не может применяться при контроле содержания углерода простой углеродистой стали или наоборот, потому что такой образец, особенно в случае высоколегированной стали, часто требует специальных условий обработки, чтобы обеспечить полноту сжигания. Точно так же стандартные образцы легированной стали одних марок не могут

применяться безоговорочно для контроля других марок легированной стали. Например, содержание никеля в них можно сравнивать лишь при условии отсутствия или одинакового содержания в них кобальта и меди.

Приведенное правило не является, однако, безоговорочным. Так, например, при фотоколориметрическом определении фосфора в легированной стали для построения калибровочной кривой можно пользоваться С.О. углеродистой стали. При этом надо учесть поправку на собственную окраску раствора, связанную с наличием легирующих примесей, или строить калибровочную кривую для фосфора в железных рудах по С.О. простой стали или чугуна.

б) Среди известных случаев неправильного применения стандартных образцов наибольшее число объясняется ошибками, вызванными применением стандартных образцов, сходных с контролируемым материалом во всех отношениях, кроме количественного содержания определяемого элемента. В заводской практике эта ошибка часто получается при установлении или контроле титра раствора по стандартному образцу с содержанием, например, марганца, фосфора или серы, превышающим в 1,5 – 2 раза содержание их в тех материалах, для анализа которых этот титр применяется. Этого следует избегать. Аналитик всегда должен стараться подобрать стандартный образец, содержащий определяемый элемент в количестве, близком к его содержанию в исследуемом материале. Практически почти невозможно обеспечить химика набором стандартных образцов с непрерывно меняющимся содержанием основных элементов. Вот почему иногда приходится сталкиваться со случаями, когда для контроля материала не находят стандартных образцов с требуемым содержанием определяемого элемента. Выйти из затруднения часто удается, если взять два образца, один — с более высоким, а другой — с более низким содержанием определяемого элемента, чем ожидают в анализируемой пробе. Необходимое содержание элемента получают тогда отвешиванием пропорциональных количеств каждого из исходных стандартных образцов. Например, если необходимо иметь содержание серы 0,045 % и определение должно быть проведено из навески 5 г, тщательно навешиваем в колбу (или стакан) 2,500 г С.О. № 85 б<sup>3</sup> (серы 0,025 %) и 2,500 г С.О. № 15 б (серы 0,068 %), что дает 5,00 г смеси с содержанием серы 0,046 %, достаточно близким к требуемому.

Разумеется, нельзя смешивать различные стандартные образцы и исходить из этой смеси

<sup>3</sup> Здесь и далее приводятся номера стандартных образцов (С.О.), применяемых в 1940-х годах.

для взятия навески; навеску смеси с требуемым содержанием определяемого элемента надо составить из взятых отдельно навесок каждого образца.

в) Металл, полученный разными технологическими процессами, может содержать различные количества компонентов, не определяемых обычным анализом (газы, окислы, силикатные включения и т.п.). Наличие отдельных структурных составляющих (карбиды, сульфиды, фосфиды, окислы) и характер их выделений могут требовать известных вариаций в химической обработке материала (методы разложения для перевода в раствор, температура сжигания, необходимость добавки плавней при сжигании и т.д.). Так, общеизвестным является факт, что при определении серы методом Шульте закаленные пробы дают пониженное содержание серы по сравнению с отожженными. Поэтому не рекомендуется применение С.О. белого чугуна для контроля определения серы в серых чугунах этим методом. Аналогичные случаи мы имеем при определении углерода по Эггерцу или при фотоколориметрическом определении кремния, когда длительность растворения пробы, зависящая от физического состояния материала (крупность частиц, структура и т. п.), является весьма важным фактором анализа и поэтому регламентирована. Однако после полного перевода пробы в раствор, с которым ведется дальнейшая работа, существовавшая разница в исходных структурах материала теряет значение.

Возможное влияние упомянутых факторов следует иметь в виду и учитывать их при применении тех или иных С.О.

*ПРАВИЛО 2. Пользуясь одним и тем же методом определения, всегда надо брать одинаковые навески стандартного образца и исследуемой пробы.*

Обычно каждая аналитическая методика применяется успешно лишь в известных пределах содержания определяемого элемента. При значительных отклонениях в содержании элемента необходимо изменять либо аналитический метод, либо величину навески. Эмпирические методы в сравнении со стехиометрическими особенно чувствительны к изменениям количества искомого элемента, связанного с величиной навески. Определение серы в черных металлах по Шульте, серебряно-персульфатный метод определения марганца и обычный алкалометрический метод определения фосфора применительно к определению более значительных содержания этих элементов являются типичными примерами влияния навески. Титр на серу, установленный из навески в 3 г, не может быть применен к материалу, анализ которого ведется из навески в

5 г. Точно так же титр на марганец, определенный из навески в 0,25 г, отличается от такового из навески в 0,5 г, так как в последнем случае марганца в навеске больше, чем может быть в аналитических условиях, установленных применительно к навеске в 0,25 г. Чтобы избежать связанных с этим ошибок, надо придерживаться изложенного выше правила о равенстве навесок стандартного образца и пробы.

*ПРАВИЛО 3. Стандартные образцы руд, шлаков, флюсов, огнеупоров и других подобных материалов, подвергаемых тонкому измельчению, в этом состоянии являются гигроскопическими и должны быть высушены перед их применением.*

Руды и другие тонко измельченные стандартные образцы гигроскопичны в различной степени. Гигроскопическая влажность в них зависит в основном (при прочих равных условиях) от тонкости материала, условий и длительности хранения. В связи с изменчивостью этих факторов гигроскопическая влажность этих материалов не является стабильной и может меняться изо дня в день, особенно когда банка со стандартным образцом распечатана. Разница в несколько десятых процента в гигроскопической влаге вызывает значительные разности в определении искомого элемента, особенно при содержании его более 50 %, как это часто имеет место в железных рудах. Это требование усложняется тем, что не все материалы одинаково легко отдают гигроскопическую влагу. Доломиты, известняки и подобные им материалы высушиваются довольно легко, железные руды — трудно.

Во всяком случае, стандартный образец из данной группы материалов перед употреблением должен быть высушен до постоянного веса при той же температуре, при которой он был высушен в первоначальном анализе. Эта температура всегда указана в свидетельстве.

Взятие навески сухого гигроскопического материала следует производить с соблюдением всех приемов, разработанных в аналитической практике. Можно брать навески и из воздушно-сухой пробы, проводя параллельно определение гигроскопической влаги из отдельной навески, взятой из той же банки в то же время.

*ПРАВИЛО 4. Перед применением С.О. надо тщательно перемешать содержимое банки.*

Хотя в ходе приготовления стандартных образцов применяются все меры для обеспечения их однородности, все же частицы, их составляющие (особенно минеральные компоненты руды), могут значительно отличаться по плотности и обнаруживать поэтому склонность к сегрегации. Эта склонность усиливается при встряхивании, особенно в условиях пересылки; вот почему пе-

ред употреблением стандартный образец необходимо тщательно перемешать. Для этого достаточно повернуть банку несколько раз (чтобы облегчить перемешивание, банки никогда не заполняются полностью).

Исключением из этого правила являются стандартные образцы серого чугуна, которые нельзя встряхивать во избежание выделения графита и, следовательно, изменения в составе (см. правило 9).

*ПРАВИЛО 5. Химик-аналитик никогда не должен исходить из другого процентного содержания элемента в стандартном образце, кроме как из «установленного содержания», указанного в соответствующей графе свидетельства, прилагаемого к данному стандартному образцу. Только эта величина является обязательной для применения.*

Приводимые в перечне составы вновь выпускаемых стандартных образцов часто являются предварительными, приближенными цифрами, сообщаемыми для ориентировки покупателя. Эти цифры, дающие только примерный состав исходного материала, не могут применяться при пользовании стандартным образцом. Установленное содержание эталонируемого элемента после его изготовления дается только в свидетельстве, выданном при выпуске стандартного образца. Данные других источников являются ненадежными и никогда не должны применяться. Хотя в свидетельстве указаны результаты анализа С.О. с разбивкой по методам, эти результаты (имеющие информационный характер) не могут заменять обязательные установленные величины (независимо от того, какой бы метод ни применял химик). Причина этого станет вполне ясной, если принять во внимание, что всякий метод может быть источником систематических погрешностей, влияния которых можно избежать, если взять средний результат двух или более методов.

*ПРАВИЛО 6. Никогда не следует на основании отклонения найденного содержания элемента от данных свидетельства вводить поправку к результату, полученному в пробе, анализированной тем же методом, что и стандартный образец.*

При несовпадении результатов анализа стандартного образца, произведенного проверенным методом, с данными, приведенными в свидетельстве (в пределах допустимой погрешности метода), чаще всего можно полагать, что либо допущены ошибки при проведении анализа, либо сам метод не пригоден к анализу данного материала.

Случайные расхождения вызывают сомнения в технике выполнения анализа; расхождения постоянной величины говорят о непригодности

методики для данного материала. Во всяком случае, отсутствуют достоверные основания для введения поправки на основании получаемого отклонения. Основным назначением стандартного образца является обеспечение контроля за правильностью применяемых аналитических методов и за правильной работой аналитика, а не установление поправок к неверной технике анализа и непригодному для данной цели методу.

Отдельных, исключительно редких, случаях невоспроизводимость значений, приводимых в свидетельстве, может быть отнесена к самому стандартному образцу. Это те случаи, когда длительное хранение приводит к некоторым изменениям в составе или форме соединений отдельных компонентов стандартного образца в сравнении с исходным составом, установленным в то время, когда он был изготовлен, проанализирован и выпущен. Одним из наиболее серьезных и трудно устранимых случаев, иллюстрирующих сказанное, является поведение серы в черных металлах при определении ее по методу Шульте. Хорошо известно, что не все сорта чугунов и сталей, даже в свежих пробах, выделяют полностью содержащуюся в них серу в виде сероводорода при растворении в соляной кислоте, так как при этом выделяется только часть серы, находящейся в виде сульфидов. С другой стороны, общее содержание серы в стали и рядовых сортах чугуна остается постоянным и может быть определено обычным весовым методом (или методом сжигания в кислороде). Пониженные результаты, иногда даваемые методом Шульте, чаще всего получаются (исключая некоторые марки легированной стали и чугуна) при содержании серы выше 0,06 % и в пробах, хранившихся более 1 – 2 лет. Невоспроизводимость первоначального содержания серы в этих материалах методом Шульте объясняется тем, что в чугуне и стали с повышенным содержанием серы при долгом хранении часть серы, видимо, окисляется до соединений, не выделяющих сероводорода под действием соляной кислоты.

*ПРАВИЛО 7. Недопустимо подвергнуть стандартные образцы какой-либо дополнительной обработке, особенно механической, с целью изменить размер частиц или внешний вид образца.*

Стандартные образцы имеют размер частиц, обеспечивающих однородность пробы в определенной минимальной навеске. Таким образом, для взятия навески не требуется дополнительного измельчения пробы. Всякая же дополнительная механическая обработка может внести загрязнение, поэтому недопустима.

Чтобы устранить возможность распознавания стандартного образца, когда он дается в качестве

контрольной пробы, под шифром, лучше пользоваться смешанными навесками, описанными в пункте правила 1, чем пробовать менять внешний вид С.О. путем механической обработки.

**ПРАВИЛО 8.** *Стандартные образцы должны храниться в чистом и сухом помещении, свободном от пыли, грязи и вызывающих коррозию газов.*

Стандартные образцы являются ценным материалом, приготовление которого ведется с большой тщательностью в условиях особой чистоты. Много внимания уделяется тому, чтобы потребитель получил их в неизменном виде, свободными от загрязнения. Ясно, что С.О. необходимо хранить в надлежащих условиях, независимо от того, находятся ли они в оригинальной упаковке или последняя была нарушена. Однако это требование не всегда выполняется заводскими химиками. Известен ряд случаев, когда С.О. хранились в сырых помещениях, назначенных для более стойких материалов, пока они не делались негодными для применения. Еще более часты случаи, когда находящийся в постоянном пользовании стандартный образец подвергается действию атмосферы, содержащей кислотные пары и сероводород. Вот почему рекомендуется после каждого употребления плотно закрывать банку с С.О. и убирать ее в место, где отсутствуют описанные выше влияния.

Особенная забота должна быть проявлена, чтобы пыль и грязь не попадали в стандартные образцы.

**ПРАВИЛО 9.** *Всегда необходимо проверить, нет ли специального указания по применению стандартного образца. Такие указания могут быть помещены в свидетельстве к данному стандартному образцу или наклеены в виде отдельной этикетки на банке, в которой упакован стандартный образец (см. правило 4).*

Для гарантии их однородности стандартные образцы готовят в виде мелких зерен примерно одинаковой величины, обеспечивающей хорошее перемешивание образца и его однородность в некоторой минимальной навеске за счет достаточно большого числа частиц в этой навеске.

По форме С.О. отличается от заводских проб металла, которые берутся обычно сверлением в виде более широкой, но зато более тонкой стружки. Разница в размере и форме частиц С.О. и стружки заводских проб, как правило, не оказывает вредного влияния на применение С.О. Однако иногда с этим связаны условия производства анализа, о чем в этих случаях даются специальные указания, прилагаемые к стандартным образцам. Сжигание более тонкой стружки протекает быстрее и при более низких температурах, чем более крупных зерен некоторых С.О. Послед-

ние горят медленнее и иногда при более высокой температуре (С.О. 40 — феррохром). Поэтому установка титра на серу при сжигании по методу Касслера может дать неверные результаты, если применять этот метод к материалам, по крупности частиц отличающимся от С.О., взятого для установки титра. Тот же фактор может сказаться при определении углерода, затрудняя получение сравнимых результатов в С.О. и заводских пробах. Разница в скорости растворения частиц, размеры которых сильно отличаются друг от друга, тоже может оказать значительное влияние на применимость стандартных образцов при работах по какому-либо эмпирическому или строго стандартизированному методу анализа, как, например, метод Шульце для определения серы.

*Применение общесоюзных стандартных образцов, выпускаемых лабораторией стандартных образцов при УИМ, на основании постановления ЭКОСО при СНК СССР за № 290 от 3/IV-39 г. является обязательным при производстве химических анализов заводской продукции и внутризаводского контроля.*

Цель обязательного применения общесоюзных стандартных образцов — установление единообразия результатов химического анализа. Необходимость его вызвана теми соображениями, что унификация методов химических анализов, контроль точности химических методов, сокращение числа арбитражных анализов и лучшая увязка с различными ОСТами — все это может быть достигнуто лишь в том случае, если различные лаборатории будут применять один и тот же стандартный образец при выполнении тех различных функций, для которых они предназначены. Следовательно, заводская лаборатория ни при каких обстоятельствах не может применять свои собственные стандартные образцы, за исключением тех случаев, когда для данного материала нет общесоюзного стандартного образца или если он еще не выпущен.

## **V. Некоторые специфические случаи применения стандартных образцов**

### *1. Объемное определение углерода*

В особых случаях, например, когда нельзя иметь надежные данные о барометрическом давлении, можно применить стандартный образец для автоматического учета влияния температуры и давления в объемном методе определения углерода на приборах Штролейна или Вюрца. Для этого среднее из трех или четырех некорректированных, но сходящихся между собой определений, полученных сжиганием стандартного образца в одинаковых условиях, принимают пропорциональным некорректированному результа-

ту сжигания испытуемой пробы с содержанием углерода, близким к стандартному образцу.

Например, среднее из трех сходящихся результатов, полученных сжиганием однограммовых навесок стандартного образца № 13 а, содержащего 0,21 % углерода, получилось равным 0,225 %.

При сжигании одного грамма неизвестной, но близкой по содержанию углерода пробы, скорректированный отсчет по прибору получен в 0,26 %. Исправленный результат определения углерода в пробе может быть рассчитан отсюда следующим путем:

$$\frac{0,21}{0,225} = \frac{X}{0,26}; X = 0,24 \%$$

Описанный метод контроля с помощью стандартного образца не рекомендуется для постоянного применения. Он может быть использован лишь тогда, когда заведомо известно, что вся установка находится в хорошем состоянии, и работа проводится правильно и при надлежащей температуре.

## 2. Контроль правильности метода анализа путем применения «внутренних эталонов»

Применение стандартных образцов в контрольных определениях является общепризнанным и оправдалось на практике. Все же оно может быть подвергнуто серьезной критике, хотя исследуемая проба и стандартный образец проводятся параллельно через все стадии анализа, тем не менее нельзя быть уверенным в том, что все влияющие факторы в равной степени скажутся на той или другой пробе. Как же устранить эти сомнения? Для этого можно в известных условиях провести анализ двух сложных навесок, составленных каждая из неизвестной пробы и одного из двух стандартных образцов. Последние, входя в состав испытуемой пробы, проходят вместе с ней все стадии анализа. Выполняя определение в точном соответствии с методикой, найдем искомое содержание. При этом можно быть уверенным в том, что и стандартный образец, и сама проба анализировались в строго идентичных условиях, что все факторы, влияющие на точность определения, сказались совершенно одинаково на обоих материалах. Применение внутреннего эталона отнюдь не исключает обычный контрольный анализ стандартного образца, а только дополняет последний, значительно увеличивая степень достоверности определения.

Ход анализа с применением внутреннего эталона заключается в том, что берут две сложные

навески, одна из которых состоит из пробы и стандартного образца, желательнее с несколько меньшим содержанием искомого элемента, а вторая — из пробы и С.О. с несколько большим содержанием этого элемента, чем в самой пробе. По результатам анализов этих двух навесок может быть рассчитано содержание искомого элемента в пробе. Можно и в этом случае взять параллельно стандартный образец также в виде сложной навески из обоих образцов.

Ниже приводится пример расчета анализа.

Определяется хром в низколегированной стали с предполагаемым содержанием около 1,5 %. Анализ производят серебрено-персульфатным методом с титрованием перманганатом. В качестве внутренних эталонов выбирается С.О. № 30 с содержанием хрома 0,92 % и С.О. № 27, содержащий 3,45 % хрома.

Составляются навески по 2 № 1 из одного грамма неизвестной пробы и одного грамма С.О. № 30; навеска № 2 из одного грамма пробы и одного грамма С.О. № 27. Навески берутся точно.

В навеске № 1 на обратное титрование пошло 22,60 мл раствора перманганата, в навеске № 2 — 6,60 мл; на восстановление хрома в обоих случаях было взято по 50 мл раствора соли Мора, эквивалентные 38,30 мл раствора перманганата. Общее содержание хрома в навеске № 1 эквивалентно  $38,30 - 22,60 = 15,70$  мл раствора перманганата, в навеске № 2 —  $38,30 - 6,60 = 31,70$  мл.

Если  $A$  обозначает число миллилитров раствора перманганата, эквивалентное содержанию хрома в неизвестной пробе,  $B_1$  — общему содержанию хрома в навеске № 1 (в данном случае 15,70 мл), а  $B_2$  — общему содержанию хрома в навеске № 2 (данном случае 31,70 мл), то мы получаем следующее соотношение:

$$\frac{B_1 - A}{\% \text{ Cr в С.О. N 30}} = \frac{B_2 - A}{\% \text{ Cr в С.О. N 27}}$$

Из этих величин нам неизвестна лишь величина  $A$ . Подставляя указанные данные и решив уравнение, получим  $A = 9,87$  мл, которые эквивалентны неизвестному количеству хрома. Разность  $(B_1 - A) = (15,70 - 9,87) = 5,83$  мл и разность  $(B_2 - A) = (31,7 - 9,87) = 21,83$  мл и соответствует количествам хрома в двух внутренних эталонах. Если обозначить через  $X$  процентное содержание хрома в анализируемой пробе стали, то получается следующее соотношение:

$$\frac{A}{X} = \frac{B_1 - A}{\% \text{ Cr в С.О. N 30}}; \frac{A}{X} = \frac{B_2 - A}{\% \text{ Cr в С.О. N 27}}$$

Подставляя численные значения известных величин и решая одно из уравнений относительно  $X$ , имеем:

$$\frac{9,87}{X} = \frac{8,53}{0,92} \text{ и } \frac{9,87}{X} = \frac{21,83}{3,46}$$

из первого уравнения

$$X = \frac{9,87 \cdot 0,92}{5,83},$$

откуда  $X = 1,56 \%$ .

Второе уравнение может служить для проверки правильности решения.

Как видно из изложенного выше, в объемном определении нет необходимости знать титр применяемого раствора. Титр может быть рассчитан из полученных данных, если, рассчитав по этому титру параллельно проведенную пробу стандартного образца, мы получим для последнего величину, сходящуюся с данными свидетельства, то уверенность в точности результата анализа исследуемой пробы неоспорима.

Метод внутренних эталонов может применяться и в весовых определениях. Основной

недочет этого метода состоит в том, что не всегда можно подобрать два подходящих стандартных образца. Кроме того, он предъявляет большие требования к качеству самих стандартных образцов.

## VI. Что делать, когда нет подходящего стандартного образца?

Если отсутствует подходящий стандартный образец, который являлся бы желательным по содержанию определяемого элемента, то можно в некоторых случаях применять смешанную навеску, состоящую из двух С.О. по примеру, данному в п. в) правила 1.

В других случаях можно приготовить раствор из более или менее подходящего стандартного образца, к которому затем прибавить нужное количество определяемого элемента в виде стандартного раствора. Стандартный раствор готовится либо из чистых солей, либо из других стандартных образцов (например, для железа можно употреблять С.О. № 48, для алюминия С.О. № 74, для меди С.О. № 71, для никеля С.О. № 91).