

RYCHLÁ PROVOZNÍ ANALÝSA PRO KONTROLU VYSOKOTLAKÉHO MATERIÁLU BEZ PORUŠENÍ VZORKU*

R. JIRKOVSKÝ, M. KOVAŘÍK
Vysoká škola báňská v Ostravě

Ministerstvem paliv a energetiky byla nařízena z důvodu bezpečnosti kontrola vysokotlakého potrubí, poněvadž během války došlo na mnoha místech k výměně. Pro tento účel bylo třeba vypracovat rychlou, spolehlivou provozní metodu, která by nevyžadovala speciální zařízení a která by dovolovala pracovat přímo na místě. Důležitou podmínkou bylo odebrání vzorku bez hrubšího porušení povrchu materiálu, takže všechny běžné metody odebrání vzorku pilováním nebo vrtáním byly předem vyloučeny.

Jelikož úkolem metody bylo pouze rychlé rozlišení druhů vysokotlakého materiálu, zvolili jsme za základ metodiku N. A. Tananajeva [1, 2]. Technika této metody spočívá v odebrání vzorku „beztržiskovým rozpouštěním“, při němž se na povrch materiálu nanese několik kapek kyseliny a po ukončení reakce se vzniklý roztok odebere kapilárou. Nebylo možno použít ani metody modifikované A. M. Dymovem [3].

Nesnadným úkolem bylo zamezení ztrátám kyseliny. N. A. Tananajev umísťuje za tím účelem kyselinu do parafinového prstence. Tohoto způsobu jsme nemohli použít, poněvadž jsme museli pracovat při teplotách kolem 80 °C a na potrubích, probíhajících ve všech směrech, tedy i svislých.

Technika braní vzorků vysokotlakého potrubí

Poněvadž potrubí bývá zrezivělé nebo jinak znečištěné, odstraníme nejprve ocelovým kartáčem nečistoty, otřeme smirkovým papírem a nakonec naleptáme trochou kyseliny dusičné (1:1). Omyjeme vodou a osušíme filtračním papírem. Tím je povrch připraven k odebrání vzorku.

Vlastní odebrání vzorku se řídí podmínkami v provozu: z potrubí, probíhajícího vodorovně, které je delší dobu mimo provoz, tedy studené, lze odebrat vzorek pomocí parafinového prstence. Pro odebrání vzorku z potrubí jen na krátkou dobu odstaveného nebo probíhajícího svisle jsou vhodné dva způsoby:

1. na potrubí teplé asi 300 °C se umístí krátká trubička z umělé hmoty, ta na místě dotyku měkne a po schladnutí lpí velice pevně na povrchu;
2. na potrubí se ocelovou pružinou přitáhne speciálně provrtná gumová zátka.

Na povrch materiálu pak nanese normální dávku kyseliny a necháme působit, dokud probíhá rozpouštění. Pak přeneseme vzniklý roztok do zkumavky a povrch vzorku důkladně omyjeme vodou.

Pro kvantitativní stanovení by bylo nyní třeba setřít nerozpuštěné karbidy, převést je do roztoku a přidat k získanému roztoku. Tímto způsobem lze dostat do roztoku všechny složky zkoumaného materiálu v množstvích, která odpovídají kvantitativnímu složení

* Prednesené na sjezde chemiků v Banské Štiavnici v červenci 1955.

slitiny. N. A. Tananajev dokázal četnými pokusy, že různé umístění jednotlivých složek v řadě napětí nemá vliv na jejich poměr při rozpouštění, a že mezi vznikajícím roztokem a povrchem slitiny neprobíhají vedlejší reakce.

Poněvadž jde v tomto případě o rozlišení materiálů málo se od sebe lišících, můžeme upustit od rozboru karbidické fáze a použít k rozboru vzniklého roztoku bez stírání karbidů. Při přibližně stejném složení je i rozložení jednotlivých složek mezi karbidickou a nekarbidickou fází téměř stejné.

Pro zhodnocení a zjištění identity vysokotlakého materiálu jsme vypracovali klíč analytických reakcí. Někdy charakterisují určitý druh vysokotlakého materiálu již kvalitativní reakce na přítomnost legur jednoznačně, někdy je třeba pro přesnou identifikaci provést kvantitativní kolorimetrickou reakci.

Pro reakce kvalitativní je možno s výhodou použít elektrografického způsobu Glazunova a Jirkovského [4] za použití elektrografické lampičky Vondráškovy [5].

Identifikace vysokotlakého materiálu

Pro vysokotlaká potrubí se používá domácích ocelí chrommolybdenových a chromvanadmolybdenových značek LOF a BOI a některé závody mají potrubí z materiálů německých značek MARVE 17 L, SK 12 R a TH 32 B.

Po srovnání složení těchto ocelí jsme ze stanovování vyškrtli všechny prvky společné všem druhům ocelí v prakticky stejných množstvích. Jsou to uhlík, křemík, mangan a nikl a zaměřili jsme se na vypracování podrobného návodu pro stanovení rozhodujících legur molybdenu, chromu a vanadu.

Po četných pokusech jsme dospěli k závěru, že celá analýza může být značně zjednodušena a urychlena provedením všech reakcí z jedné odebrané dávky vzorku.

Jako standardů bylo použito vzorků ocelí jednotlivých druhů vysokotlakého materiálu, v nichž byl obsah jednotlivých prvků stanoven u molybdenu fotometricky, u chromu a vanadu potenciometricky.

Složení standardů udává tab. 1.

Tab. 1. Obsah V, Cr a Mo ve standardních vzorcích ocelí

druh materiálu	% V	% Mo	% Cr
BOI extra	0,21	—	0,68
BOI spec. extra	0,25	0,26	0,59
LOF normál	—	0,48	0,54
LOF speciál	—	1,05	0,56
MARVE 17 L	—	0,38	0,18
SK 12 R	—	0,46	0,94
TH 32 B	0,21	0,09	1,36

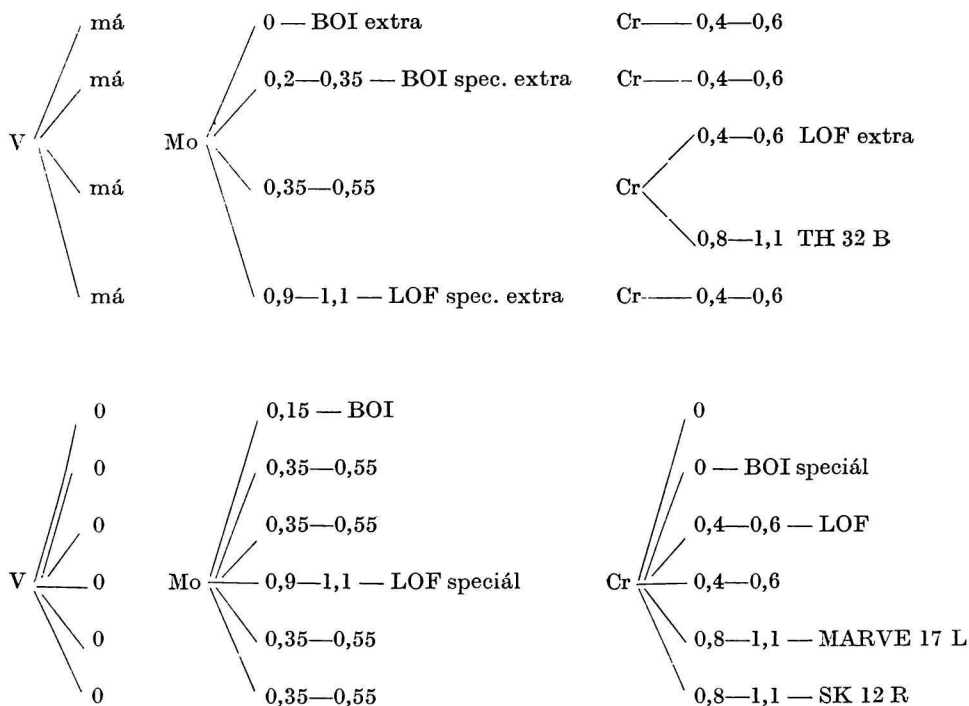
Byla vybavena malá přenosná laboratoř, uzavřená v kožené brašně. V brašně jsou umístěny 2 reagenční lahvičky na kyselinu dusičnou, používanou k rozpouštění, a na destilovanou vodu k omytí povrchu vzorku. Dále je zde 15 očíslovaných zkumavek, aby bylo umožněno současné odebrání většího počtu vzorků. V dolní části brašny jsou pak umístěny další potřeby, jako ocelový kartáč, smirkový papír, trubičky na odebrání vzorků, pipetky. Brašna je přenosná a dovoluje odebrání vzorků i se žebříku. Vlastní kolorimetrické reakce se pak provedou v laboratoři.

Postup při identifikaci vysokotlakého trubního materiálu v laboratoři

K odebranému vzorku přidáme 1 ml kyseliny dusičné (1 : 1) a zavaříme, aby se rozložily karbidy.

1. Nejprve zkusíme na přítomnost vanadu.
2. Provedeme kolorimetrické stanovení molybdenu.
3. Stanovíme kolorimetricky chrom.

Tab. 2. Schema k rozlišení jednotlivých materiálů



Při identifikaci se řídíme schémata, uvedenými v tab. 2. Jednoznačně lze tedy rozlišit materiály BOI extra, LOF spec. extra, BOI, LOF speciál.

BOI spec. extra a LOF extra lze rozlišit podle obsahu molybdenu, ale v případě maximálního obsahu Mo u BOI spec. extra a minimálního obsahu u LOF extra nelze tyto

materiály pro stejnost obsahu (0,35 %) rozlišit. Také BOI speciál a LOF normál nelze navzájem rozlišit, lze je však rozlišit od německých materiálů, které mají vyšší obsah chromu.

To však není metodě na závadu, neboť jejím úkolem je v první řadě zjistit materiál neodpovídající jakostí požadavkům pro vysokotlaké potrubí.

Vlastní kolorimetrické stanovení jednotlivých legur

A. Stanovení vanadu: Poněvadž v uvažovaných ocelích je vanad přítomen buď v množství kolem 0,20 %, nebo není přítomen vůbec, stačí v tomto případě provést kvalitativní důkaz vanadu. Tananajev používá k důkazu reakce vanadičnanu s anilinem. Při této reakci se anilin oxyduje na anilinovou modř za současné redukce V^V na V^{IV}. Stejnou reakci dává i chroman. Při malé kyselosti roztoku může být modré zbarvení způsobeno oxydačními schopnostmi Fe³⁺.

Aby byl vyloučen rušivý vliv chromu, provádí N. A. Tananajev selektivní oxydaci V^{IV} na V^V v prostředí H₂SO₄ (1 : 3) manganistanem draselným. V tomto prostředí se Cr^{III} neoxyduje. Nadbytek manganistanu se rozloží dusitanem sodným. Kyselost roztoku je dostatečná, aby Fe³⁺ neoxydovalo anilin. Tato reakce nám nedávala dostatečně spolehlivé výsledky a jako výhodnější se nám jeví reakce s benzidinem [6]. Roztok vzorku se oxyduje persíranem amonným za přítomnosti AgNO₃ jako katalysátoru až do zřetelného růžového zbarvení. Toto zbarvení se odbarví kyselinou seleničitou a chroman se selektivně redukuje v prostředí ledové kyseliny octové peroxidem vodíku za varu na Cr^{III}, kdežto vanadičnan se neredukuje. Po přidání kyseliny fosforečné a fluoridu amonného se provede reakce s benzidinem. Positivní reakcí je vznik žlutozeleného zbarvení. Je třeba srovnávat se slepým vzorkem.

B. Stanovení molybdenu: Molybden bývá kolorimetricky nejčastěji stanovován na základě červeného zbarvení komplexu rhodanidu s nižšími valenčními stupni molybdenu, také v tomto případě bylo použito této reakce. Ke vzorku se přidá rhodanid draselný, který s přítomným železem reaguje za vzniku intenzivně červeného zbarvení komplexní soli. Toto zbarvení se odbarví roztokem SnCl₂, který současně redukuje molybden, který pak reaguje s přítomným CNS⁻ za vzniku červeného zbarvení, které je úměrné obsahu molybdenu. Již podle odstínu zbarvení lze soudit na obsah molybdenu.

C. Stanovení chromu: Při stanovení chromu používá N. A. Tananajev žlutého zbarvení chromanu, při malém množství chromu pak oxydace anilinu na anilinovou modř. V našem případě je nutno pracovat druhým způsobem, který je citlivější. Pozornému oku se sice podaří rozlišit různost žlutého odstínu, ale výsledky jsou málo spolehlivé a práce vyžaduje značné zrakové vypětí.

Stanovení anilinem se provádí po oxydaci Cr a V persíranem amonným v kyselém prostředí za přítomnosti AgNO₃. Přitom probíhá oxydace Cr na chroman, V na vanadičnan a také Mn se oxyduje až na manganistan. MnO₄⁻ se selektivně zredukuje kyselinou seleničitou a za přítomnosti chromanu se reaguje anilinem. Modré zbarvení je úměrné množství chromu a vanadu.

Jako vhodnější se nám ukázala reakce s difenylkarbazidem [7], který dává s chromanem v kyselém prostředí fialové roztoky. Podobné zbarvení však dává i molybdenan, takže této reakce je možno použít jen za nepřítomnosti molybdenu nebo po maskování molybdenanu fluoridem [8]. Z praktických výsledků vyplývá, že výsledky dosažené reakcí s difenylkarbazidem jsou dostatečně přesné. Výhodou této reakce je její větší spolehlivost proti reakci s anilinem, závislé na celé řadě jiných faktorů.

Pracovní postup

Na ocelovým kartáčem a smirkovým papírem pečlivě očištěný a kyselinou dusičnou (1 : 1) omytý povrch zkoumaného vzorku se nanese 6 kapek HNO_3 (1 : 1). Nechá se působit až do vyčerpání kyseliny, což se prozradí ukončením vývoje vodíkových bublinek. Pak se vzniklý roztok opatrně přenesse kapilárou do zkumavky, povrch vzorku se důkladně omyje 3×5 kapkami vody. Při omývání škrabeme povrch vzorku skleněnou tyčinkou, abychom usnadnili oddělení karbidů. Přidáme 1 ml HNO_3 (1 : 1) a zavaříme až do vypuzení dýmů kyslíčků dusíku. Vzorek přelejeme kvantitativně do odměrné nádoby a zředíme na objem 10 ml.

Důkaz vanadu: Odpipetujeme 1 ml roztoku do zkumavky, přidáme 5 kapek roztoku persíranu amonného a 5 kapek roztoku dusičnanu stříbrného a zavaříme až do růžového zbarvení manganistanu. Vyvaříme nadbytek persíranu, přidáme 3 ml ledové kyseliny octové a přikápneme 1—3 kapky roztoku kyseliny seleničité za účelem zredukování manganistanu. Přelejeme do malé kádinky, přidáme 3 ml 3 % peroxydu vodíku a vaříme několik minut, abychom selektivně zredukovali chroman, aniž by se redukoval vanadičnan. Ochladíme, přelejeme do zkumavky, přidáme 2 ml konc. H_3PO_4 , 1 ml N fluoridu amonného a 1 ml roztoku benzidinu. Vzniklé žlutozelené zbarvení srovnáváme se zbarvením slepého vzorku.

Stanovení molybdenu: Odpipetujeme 1 ml roztoku, přidáme k němu 1 ml $\text{N-NH}_4\text{CNS}$ a pak přikapáváme roztok SnCl_2 až do odbarvení komplexu rhodanidu s železem (stačí zpravidla 4 kapky). Současně proběhne redukce Mo^{VI} na nižší valenční stupně, které reagují s CNS^- za vzniku červeného zbarvení. Doplníme na objem standardu a srovnáváme.

Stanovení chromu: Odpipetujeme 1 ml roztoku, přidáme 5 kapek 0,1 N-AgNO_3 a 5 kapek 15% roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ a zavaříme do objevení se fialového zbarvení manganistanu. Vyvaříme nadbytek persíranu a ochladíme. Odbarvíme manganistan několika kapkami nasyceného roztoku kyseliny seleničité (stačí zpravidla 2 kapky). Přidáme 2 ml 2 N kyseliny sírové, 1 ml N roztoku NH_4F a 1 ml 0,1 % acetonického roztoku difenylkarbazidu a srovnáváme vzniklé fialové zbarvení se zbarvením standardů nejpozději za 5 minut.

Dosažené výsledky

a) Stanovení vanadu

Jako standardu bylo použito vzorku BOI extra s obsahem vanadu $\text{V} = 0,21 \%$, $\text{Cr} = 0,68 \%$, $\text{Mo} = 0,00 \%$.

skutečný obsah %	nalezeno %	rel. chyba %	materiál
0,21	0,21	$\pm 0,00$	BOI extra $\text{Cr} = 0,65 \%$, $\text{Mo} = 0,00 \%$
	0,22	+4,67	
	0,22	+4,67	
0,21	0,20	-4,67	TH 32 B $\text{Cr} = 1,36 \%$, $\text{Mo} = 0,09 \%$
	0,22	+4,67	
	0,23	+9,54	
0,22	0,21	-4,54	BOI spec. extra $\text{Cr} = 0,59 \%$, $\text{Mo} = 0,26 \%$
	0,21	-4,54	
	0,21	-4,54	

b) Stanovení molybdenu

Jako standardu bylo použito vzorku oceli LOF normál s obsahem molybdenu Mo = 0,48 %, Cr = 0,54 %, V = 0,00 %.

skutečný obsah %	nalezeno %	rel. chyba %	materiál
0,26	0,27	+3,85	BOI spec. extra Cr = 0,59 %, V = 0,22 %
	0,27	+3,85	
	0,26	±0,00	
0,46	0,44	-4,35	SK 12 R Cr = 0,94 %, V = 0,00 %
	0,47	+2,17	
	0,45	-2,17	
1,05	1,01	-3,81	LOF speciál Cr = 0,56 %, V = 0,00 %
	1,01	-3,81	
	1,03	-1,91	

c) Stanovení chromu

Standardem byl vzorek oceli LOF normál s obsahem chromu Cr=0,54 %, Mo=0,48%, V = 0,0 %.

skutečný obsah %	nalezeno %	rel. chyba %	materiál
0,18	0,17	-5,56	MARVE 17 L Mo = 0,38 %, V = 0,00 %
	0,18	0,00	
	0,17	-5,56	
0,68	0,64	-5,88	BOI extra Mo = 0,00 %, V = 0,21 %
	0,65	-4,35	
	0,64	-5,88	
1,36	1,28	-5,88	TH 32 B Mo = 0,09 %, V = 0,21 %
	1,29	-5,07	
	1,29	-5,07	

Souhrn

Pro kontrolu vysokotlakého parního potrubí v elektrárnách bylo použito Tananajevovy beztržiskové metody, která byla modifikována pro stanovení vanadu, molybdenu a chromu v jedné standardní dávce. Pro odebrání vzorku lze použít těchto způsobů:

1. v odstaveném stavu, probíhá-li potrubí vodorovně, lze použít parafinového prstence;

2. při teplotě asi 300 °C se přilepí na potrubí kroužek z umělé hmoty;
3. k potrubí se ocelovou zpružinou přitáhne speciálně provrtaná gumová zátka.

Poslední dva způsoby dovolují pracovat při teplotě kolem 80 °C.

Pro stanovení molybdenu bylo použito Tananajevem navržené reakce, pro vanad bylo však použito reakce s benzidinem a pro chrom reakce s difenylkarbazidem, které jsou zřetelnější a spolehlivější než Tananajevem používané reakce s anilinem.

Metoda je vhodná k rychlému rozlišení jednotlivých druhů vysokotlakého materiálu z ocelí vanadchrommolybdenových, značek BOI, LOF, BOI extra, LOF extra, BOI speciál, LOF speciál, BOI spec. extra, LOF spec. extra, MARVE 17 L, TH 32 B a SK 12 R. Zvláště vhodná je pro vyhledání materiálu neodpovídajícího jakostí požadavkům kladeným na vysokotlaké materiály.

БЫСТРЫЙ ЗАВОДСКОЙ АНАЛИЗ ДЛЯ КОНТРОЛЯ МАТЕРИАЛА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ БЕЗ ПОВРЕЖДЕНИЯ ПРОБЫ

Р. ИРКОВСКИ, М. КОВАРЖИК
Высшая горная школа в Острове

В ы в о д ы

Для контроля парного трубопровода высокого давления в электрических станциях был использован бесструйный способ, который был модифицирован для определения ванада, молибдена и хрома в одной стандартной пробе. При отборе проб можно употребить следующие способы:

1. В отставленном состоянии, лежит ли трубопровод в горизонтальном положении можно использовать парафиновое кольцо.

2. При температуре около 300 °C на трубопровод приклеивается кружок из искусственной массы.

3. К трубопроводу со стальной пружиной притягивается специальная просверленная резиновая пробка.

Последние 2 способа позволяют работать при температуре около 80 °C.

При определении молибдена был использован предлагаемый метод Тананаева, для ванада однако взята реакция с бензидином, для хрома реакция с дифенилкарбазидом, которые являются более четкими и надежными, чем употребляемая Тананаевым реакция с анилином.

Метод годится для быстрого определения разницы отдельных сортов материала для высокого давления из стали ванадохромомолибденовой, марок BIO, LOF, BOI Extra, LOF extra, BOI special, LOF special, BOI special extra, LOF special extra, MARVE 17 L, TH 32 B a SK 12 R. Метод является особенно подходящим для отыскивания материала, который не отвечает требованиям, предъявляемым к материалам для высокого давления.

RASCHE BETRIEBSANALYSE FÜR DIE KONTROLLE VON HOCHDRUCKMATERIAL OHNE VERLETZUNG DES MUSTERS

R. JIRKOVSKÝ, M. KOVAŘÍK
Hochschule für Bergbau in Ostrava

Zusammenfassung

Für die Kontrolle der Hochdruckrohrleitung in Elektrizitätswerken wurde die spanlose Methode von Tananajev verwendet, welche für die Bestimmung von Vanadin, Molybdän und Chrom in einer Standard-Dosis modifiziert wurde. Zur Musterentnahme können folgende Verfahren herangezogen werden:

1. In abgestelltem Zustand und falls die Rohrleitung waagrecht durchläuft, kann man einen Paraffinring verwenden.

2. Bei einer Temperatur von 300 °C wird auf die Rohrleitung ein Ring aus Kunststoff aufgeklebt.

3. Mit einer Stahlfeder wird an die Rohrleitung ein speziell durchbohrter Gummistöpsel angezogen.

Die zuletzt geschilderten zwei Verfahren erlauben es, bei einer Temperatur von etwa 80 °C zu arbeiten.

Für die Bestimmung von Molybdän wurde die von Tananajev vorgeschlagene Reaktion angewendet, für Vanadin wurde jedoch die Reaktion mit Benzidin und für Chrom die Reaktion mit Diphenylcarbuzid verwendet, wobei diese beiden Reaktionen deutlicher und verlässlicher sind als die von Tananajev angewendete Reaktion mit Anilin.

Die besprochene Methode ist zur raschen Unterscheidung der einzelnen Arten von Hochdruckmaterial aus Vanadin-, Chrom- und Molybdän-Stählen der Marken BOI, LOF, BOI extra, LOF extra, BOI special, LOF special, BOI special extra, LOF special extra, MARVE 17 L, TH 32 B und SK 12 R geeignet. Besonders ist sie für das Ausschuchen von Material geeignet, welches nicht den an Hochdruckmaterial gestellten Qualitätsanforderungen entspricht.

LITERATURA

1. Tananajev N. A., *Bezstružkovýj metod analiza černých, cvětných i dragocenných splavov*, Sverdlovsk-Moskva 1948. 2. Tananajev N. A., *Zav. lab.* 13, 389 (1947). 3. Dymov A. M., *Zav. lab.* 19, 1161 (1953). 4. Jirkovský R., *Mikrochem.* 15, 331 (1934). 5. Jirkovský R., *Chem. Zvesti* 5, 483 (1951). 6. *Reactifs pour l'analyse qualitative minerale, Deuxième Rapport*, Bale 1945. 7. Okáč A., *Základy analytické chemie kvalitativní podle novějšího postupu*, Praha 1952. 8. Feigl F., *Anal. chim. Acta* 2, 397 (1948).