

Содержание оксида железа (II) в оконном стекле определяется фотометрическим методом с помощью прибора ШЕЛ-72, работа которого основана на законе Бугера — Ламберта — Бера. В настоящее время этот прибор снят с производства.

Другой способ определения содержания оксида железа (II) при его малых содержаниях — химико-аналитический, основанный на образовании оранжево-красного соединения ионов Fe^{2+} с 1,10-фенантролином, имеющим максимум полосы поглощения при длине волны 508 нм. Предварительно навеску стекла переводят в раствор холодным разложением в смеси плавиковой и серной кислот. Аналогичная методика была описана ранее**. Однако при истирании может окислиться до оксида железа (III) до 20% содержащегося в стекле оксида железа (II).

При использовании фотометрического метода необходимо знать удельный показатель поглощения оксидов железа (II) при длине волны, на которой проводят измерения. Этот показатель в настоящее время не известен, поскольку отсутствуют прямые методы его измерения, нет стандартных справочных данных о величине удельного показателя поглощения для различных стекол, а также нет стандартных образцов состава стекол, нормирующих содержание оксида железа (II).

Цель данной работы — создать метрологически обеспеченный в соответствии с ГОСТ 8.010—72 метод контроля содержания оксида железа (II) для применения в автоматизированной системе управления производством.

Для выполнения этой задачи решено использовать фотометрический метод контроля, основанный на законе Бугера — Ламберта — Бера:

$$\tau_{\lambda} = (1 - \rho_{\lambda})^2 \exp(-\alpha_{\lambda} \omega_A d), \quad (1)$$

где τ_{λ} — коэффициент пропускания света образцом при длине волны λ ;
 ρ_{λ} — коэффициент отражения образца при длине волны λ ;
 α_{λ} — удельный показатель поглощения образца при длине волны λ ;
 ω_A — массовое содержание поглощающего (при длине волны λ) вещества А в образце;
 d — толщина образца.

Пусть в некоторый момент времени на технологической линии выпускается продукция с заданными показателями качества. Назовем образец, вырезанный из ленты стекла в этот момент времени, образцом сравнения с содержанием оксида железа (II) — ω_{c2} . Тогда содержание

оксида железа (II) в контролируемом образце будет равно:

$$\omega_2 = v_2 \omega_{c2}, \quad (2)$$

где v_2 — содержание оксида железа (II) в контролируемом образце по отношению к его содержанию в образце сравнения.

Используя систему, составленную из уравнения (1) для контролируемого образца и образца сравнения с учетом выражения (2), получим:

$$v_2 = \frac{d_c}{d} \frac{\ln \tau_{\lambda} - \ln(1 - \rho_{\lambda})^2}{\ln \tau_{c\lambda} - \ln(1 - \rho_{c\lambda})^2}, \quad (3)$$

где индекс с поставлен у величин, измеряемых на образце сравнения.

Таким образом, параметр v_2 зависит только от величин, которые могут быть непосредственно измерены.

Аналогичные рассуждения справедливы при контроле содержания оксида железа (III), и соответствующее выражение для отношения содержания оксида железа (III) в контролируемом образце и образце сравнения v_3 имеет такой же вид, но только измерения фотометрических величин проводят при другой длине волны, на которой поглощают только ионы Fe^{3+} .

Теперь обозначим общее содержание оксидов железа в контролируемом образце и образце сравнения через ω и ω_c соответственно.

Тогда

$$\left. \begin{aligned} \omega_2 &= v_2 \omega_{c2}; \\ \omega_3 &= v_3 \omega_{c3}; \\ \omega &= \omega_2 + \omega_3; \\ \omega_c &= \omega_{c2} + \omega_{c3}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Решая систему (4) относительно содержания оксидов железа (II) и (III) в контролируемом образце и образце сравнения, получаем:

$$\left. \begin{aligned} \omega_{c2} &= \frac{v_3 \omega_c - \omega}{v_3 - v_2}; \\ \omega_{c3} &= \frac{v_2 \omega_c - \omega}{v_2 - v_3}; \\ \omega_2 &= \frac{v_2 (v_3 \omega_c - \omega)}{v_3 - v_2}; \\ \omega_3 &= \frac{v_3 (v_2 \omega_c - \omega)}{v_2 - v_3}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

При определении содержания оксидов железа с использованием системы (5) измеряют толщину, общее содержание оксидов железа, коэффициенты пропускания и отражения света при двух длинах волн (на одной поглощают только ионы Fe^{2+} , а на другой — только Fe^{3+}) контролируемого образца и образца сравнения. Следовательно, предлагаемый метод не требует знания удельного показателя поглощения ионов железа. Этот метод позволяет после ряда преобразований вычислить значения данных пока-

С. К. ВАСИЛЬЕВ, инж., Д. Л. ОРЛОВ,
 А. Г. ЧЕСНОКОВ, кандидаты техн. наук
 ГИС

Контроль содержания оксидов железа в бесцветном листовом стекле

Оксиды железа являются основными красителями стекломассы при производстве листового бесцветного стекла. Их концентрация сказывается на режиме варки, скорости охлаждения и, как следствие, на качестве готового стекла. Например, при изменении содержания оксидов железа на 20—30%* по отношению к заданному содержанию возможны нарушения режима стекловарения и появление брака изделий. Вместе с тем наряду с общим количеством оксидов железа важно и соотношение оксидов железа (II) и (III). Связано это в первую очередь с тем, что максимум поглощения оксидов железа (II) приходится на инфракрасную область спектра электромагнитных волн, т. е. на «тепловую» область, поэтому колебания содержания оксида железа (II) приводят к изменению распределения температуры по глубине стекломассы в печи, а также режима формования и охлаждения ленты стекла.

* Здесь и далее массовое содержание.

** Фотометрическое определение разновалентных форм железа в листовом стекле / С. М. Чеснокова, В. В. Абрамов, О. С. Басалова и др. // Стекло и керамика. — 1985. — № 1. — С. 30—31.

затей, но погрешность при этом будет слишком велика.

К недостаткам описанного метода следует отнести и его громоздкость, поэтому в качестве практического метода контроля мы предлагаем использовать относительный метод, т. е. контролировать только параметр v_2 по формуле (3) при длине волны 1100 нм, на которой поглощают ионы Fe^{2+} (закон Бугера — Ламберта — Бера выполняется). Это возможно, поскольку при технологическом контроле содержания оксида железа (II) более важно отклонение этой величины от исходного значения, чем абсолютная величина его содержания. При отклонении содержания оксида железа (II) в пределах $\pm 10\%$ показатели качества листового стекла не изменяются и нарушений технологического режима не происходит.

За исходное содержание оксида железа (II) для каждой технологической линии принимается его содержание в образце сравнения, отобранном на данной технологической линии в период стабильной работы при заданных производительности и качестве продукции, отвечающих требованиям НТД. В течение кампании стекловаренной печи измерения толщины и фотометрических величин образца сравнения проводятся один раз, а далее эти величины используются как константы, что еще больше упрощает расчеты.

Таким образом, при контроле формула (3) преобразуется так:

$$v = K (\ln \tau - r)/d, \quad (6)$$

где K — значение, полученное при подстановке в формулу (3) значений измеряемых величин образца сравнения;

τ — коэффициент пропускания образца при длине волны 1100 нм;

$r = -0,082 \pm 0,005$, причем значения r для заводов по производству стекла методами двухстадийного формования, ВВС, БВВС находятся в указанных пределах; определены эти значения по экспериментальным данным, полученным на пяти стекольных заводах в течение полугодия.

Периодичность контроля определяется по модифицированной формуле Гемптона

$$t \leq 1,6 q_2/q_1, \quad (7)$$

где q_1 — суточная производительность печи по стекломассе, т/сут;

q_2 — вместимость отапливаемой части печи, т.

Принимается во внимание целая часть числа, получаемого по формуле (7)

При метрологической аттестации разработанной методики были проведены измерения трех серий стекол (ВВС, БВВС и термически полированного). В каждой серии были проведены 20-кратные замеры значения v , результаты которых были статистически обработаны в соответствии с ГОСТ 8.207-76. За погрешность метода принимается максимальная из полученных доверительных границ случайной погрешности. В результате

метрологической аттестации методики установлено, что относительная погрешность измерения не превышает $\pm 1,2\%$.

Предлагаемый метод опробован на Борском стекольном заводе. Проведено сравнение результатов контроля предлагаемым методом и данных, полученных с помощью прибора ШЕЛ-72. Как и следовало ожидать, характер изменения исследуемых величин аналогичен. При использовании разработанного метода можно проводить измерения с по-

мощью стандартного спектрофотометра СФ-26 (СФ-46), что позволяет аттестовать методику без дополнительных стандартных образцов, в настоящее время отсутствующих.

На основе описанного метода в ГИС разработана методика контроля содержания оксида железа (II) в листовых бесцветных стеклах и проведена ее аттестация. Данная методика рекомендована к применению на стекольных заводах.

1989 г.