

WYROBY Z WĘGLI USZLACHETNIONYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-69 <hr/> 6087-01
	Wyroby z węgla uszlachetnionych Oznaczanie zawartości cyny, ołowiu i miedzi w kształtkach metalograficznych na szczotki do maszyn elektrycznych	
		Grupa katalogowa X 99

### 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy są metody oznaczania zawartości cyny, ołowiu i miedzi w kształtkach metalograficznych na szczotki do maszyn elektrycznych.

**1.2. Zakres stosowania metod.** Metody podane w niniejszej normie mają zastosowanie przy badaniach odbiorczych kształtek metalograficznych na szczotki do maszyn elektrycznych.

### 2. METODY OZNACZANIA

**2.1. Przygotowanie próbki.** Z każdej zniszczonej próbki pozostałej po oznaczeniu wytrzymałości mechanicznej na zginanie pobrać ilość materiału gwarantującą po rozdrobnieniu w moździerzu agatowym na ziarno, które całkowicie przejdzie przez sito o boku oczka 0,2 mm, otrzymanie średniej próbki laboratoryjnej o masie 100 g.

Z tak przygotowanej próbki należy odważyć 0,5±2g materiału z dokładnością do 0,0002 g i rozpuścić w zlewce o pojemności 250 ml w 30 ml roztworu kwasu azotowego (1 + 1) dodawanego porcjami. Zlewka podczas rozpuszczania powinna być przykryta szkłem zegarkowym. Po rozpuszczeniu próbki należy zdjąć szkło zegarkowe, spłukać wodą nad zlewką i zagęścić roztwór przez odparowanie do konsystencji syropu.

#### 2.2. Oznaczanie cyny

**2.2.1. Zasada oznaczania** polega na wytrąceniu cyny w postaci kwasu  $\beta$ -cynowego, wyprażeniu go do dwutlenku cyny i zważeniu.

#### 2.2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Azotan amonowy, roztwór 15-procentowy.
- b) Roztwór do przemywania: 10 ml kwasu azotowego (1,4) i 10 g azotanu amonowego rozpuścić w 1 l wody.
- c) Żelazocyjanek potasowy, roztwór 5-procentowy.
- d) Kwas solny cz. (1,19).
- e) Kwas azotowy (1,4).
- f) Mieszanina stężonych kwasów, solnego i azotowego w stosunku 3:1.

**2.2.3. Wykonanie oznaczania.** Do roztworu w zlewce przygotowanego wg 2.1 należy dodać 100 ml wrzącej wody i 20 ml roztworu azotanu amonowego, przykryć zlewkę szkłem zegarkowym i gotować w ciągu 10 min, po czym pozostawić na łaźni wodnej aż do opadnięcia osadu

i przesączyć na gorąco przez twardy sącdek z dodatkiem miazgi sączkowej. Kwas  $\beta$ -cynowy strąca się w postaci bardzo drobnego osadu często przechodzącego przez sącdek w pierwszej chwili sączenia. Dla uniknięcia powtórnego sączenia całej ilości cieczy należy zlać początkowo przez sącdek całkowicie klarowny roztwór, a przed sączeniem cieczy mętnej podstawić drugą małą zlewkę. Gdy przesącz w małej zlewce będzie już klarowny, spłukać go do zlewki z pierwszym przesączem.

Osad na sączku należy przemywać roztworem do przemywania aż do zaniku reakcji na jon miedzi (reakcja kropłowa z roztworem żelazocyjanu potasowego). Przesącz zachować do oznaczania miedzi i ołowiu. Przemyty osad wraz z sączkiem należy wysuszyć i ostrożnie spopielić w uprzednio wytarowanym tyglu porcelanowym w możliwie niskiej temperaturze przy dostępie powietrza. Następnie należy ostudzić tygiel, zwilżyć kilku kroplami kwasu azotowego (1,4) w celu rozpuszczenia ewentualnie zredukowanego metalu, a po odparowaniu kwasu wyprażyć w temperaturze 850±900°C, po czym ostudzić i zważyć.

Prażenie należy prowadzić do uzyskania stałej masy. W celu oznaczenia zanieczyszczeń dwutlenku cyny pochodzących z popiołu grafitu i zanieczyszczeń tlenkami innych metali należy je oznaczyć w oddzielnej próbce. W tym celu należy rozpuścić nową próbkę kształtki metalograficznej, przygotowaną wg 2.1, w zlewce o pojemności 250 ml w 30 ml mieszaniny stężonego kwasu solnego i kwasu azotowego w stosunku 3 : 1. Zlewka podczas rozpuszczania powinna być przykryta szkłem zegarkowym. Po rozpuszczeniu się próbki zdjąć szkło zegarkowe, opłukać wodą nad zlewką i zagęścić zawartość zlewki przez odparowanie do objętości około 10 ml. Następnie dodać 100 ml wrzącej wody i gotować w ciągu 10 min, po czym przesączyć na gorąco. Osad przemywać wodą destylowaną zakwaszoną kwasem azotowym do zaniku reakcji na miedź (reakcja kropłowa roztworem żelazocyjanu potasowego). Przemyty osad wraz z sączkiem należy wysuszyć, a następnie spopielić w uprzednio wytarowanym tyglu porcelanowym. Prażenie należy przeprowadzić w piecu muflowym w temperaturze 850±900°C. Po całkow-

Zakłady Koksochemiczne „Hajduki”

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafy dnia 8 kwietnia 1969 r.

jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 stycznia 1970 r.

(Mon. Pol. nr 27/1969 poz. 217)

tym spopieleniu próbki należy wyjąć tygiel z pieca i ochłodzić najpierw na gładkiej płytce azbestowej w ciągu 5 min, a następnie przenieść do eksykatora. Po ostygnięciu do temperatury pokojowej należy zważyć popiół wraz z tygłem, a następnie przeprowadzić żarzenie kontrolne tak długo, aż różnica pomiędzy dwoma następującymi po sobie ważeniami wyniesie najwyżej 0,0002 g.

2.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość cyny (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(b-c) \cdot 0,7877 \cdot 100}{a}$$

w którym:

- a - odważka próbki, g,
- b - masa otrzymanego zanieczyszczonego osadu dwutlenku cyny, g,
- c - masa zanieczyszczeń, g,
- 0,7877 - ilość cyny zawarta w 1 g dwutlenku cyny, g.

2.2.5. Dokładność oznaczania. Dopuszczalna różnica bezwzględna między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna wynosić więcej niż 0,40%.

2.2.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.2.5.

### 2.3. Oznaczanie ołowiu

2.3.1. Zasada oznaczania polega na wytrąceniu ołowiu kwasem siarkowym w postaci siarczanu ołowiowego.

#### 2.3.2. Odczynniki

- a) Kwas siarkowy cz.d.a., roztwory: 1+1 i 1+20.
- b) Kwas azotowy cz.d.a., roztwór 1+1.
- c) Żelazocyjanek potasowy, roztwór 5-procentowy.
- d) Siarczan amonowy, roztwór 1-procentowy.

2.3.3. Wykonanie oznaczania. Do przesącza pozostałego po oznaczaniu cyny należy dodać 30 ml roztworu kwasu siarkowego (1+1), odparować roztwór do wystąpienia obfitych par kwasu siarkowego, ostudzić i opłukać ścianki zlewki kilku mililitrami wody, po czym ponownie roztwór odparować aż do momentu wydzielenia się białych par. Po ostygnięciu należy dodać 30÷50 ml wody i ogrzać prawie do wrzenia w celu rozpuszczenia soli. Po upływie 3 godz osad odsączyć przez zważony tygiel Goocha z azbestem i przemyć kilka razy niewielkimi ilościami roztworu kwasu siarkowego (1+20). Przesącz pozostać do oznaczania miedzi. Tygiel z osadem po wysuszeniu prażyć w piecu elektrycznym w ciągu 15÷20 min w temperaturze 500°C i po ostudzeniu w eksykatorze zważyć.

W razie braku tygla porcelanowego z dnem porowatym osad należy odsączyć przez twardy sącdek i przemywać go 1-procentowym roztworem siarczanu amonowego aż do zaniku reakcji na jon miedzi (reakcja kropłowa z roztworem żelazocyjanek potasowego).

Sącdek wraz z osadem należy wysuszyć w zważonym tyglu porcelanowym i ostrożnie spopielić. Po ostudzeniu tygla należy zwilżyć osad roztworem kwasu azotowego (1+1), a po rozpuszczeniu się odtlenionego ołowiu, dodać kilka kropli roztworu kwasu siarkowego (1+1), ostrożnie wyprażyć, jak podano wyżej, i po ostudzeniu w eksykatorze zważyć.

2.3.4. Obliczanie wyników. Zawartość ołowiu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b \cdot 0,6832 \cdot 100}{a}$$

w którym:

- a - odważka próbki, g,
- b - masa siarczanu ołowiowego, g,
- 0,6832 - ilość ołowiu w 1 g siarczanu ołowiowego, g.

2.3.5. Dokładność oznaczania. Dopuszczalna różnica bezwzględna między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna wynosić więcej niż 0,40%.

2.3.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.3.5.

### 2.4. Oznaczanie miedzi

2.4.1. Rodzaje metod. Do oznaczania miedzi można stosować następujące metody:

- a) metodę elektrolityczną,
- b) metodę jodometryczną.

#### 2.4.2. Oznaczanie miedzi metoda elektrolityczna

2.4.2.1. Zasada oznaczania polega na wydzieleniu miedzi na katodzie podczas elektrolizy kwaśnego roztworu soli miedziowej.

2.4.2.2. Aparatura. Aparat do elektrolizy z parą elektrod platynowych o katodzie siatkowej.

#### 2.4.2.3. Odczynniki

- a) Azotan amonowy cz.d.a.
- b) Mocznik lub siarczan hydrazyny, roztwór: 5 g mocznika lub siarczanu hydrazyny rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do 100 ml.
- c) Alkohol etylowy 96-procentowy.

2.4.2.4. Wykonanie oznaczania. Przesącz pozostały po oznaczaniu ołowiu należy zageścić do objętości 100 ml i dodać 5 g azotanu amonowego, po czym ogrzać do temperatury 60÷80°C i poddać elektrolizie przepuszczając prąd o natężeniu 2 A, przy napięciu 2,5÷2,8 V, przy ciągłym mieszaniu roztworu. Podczas elektrolizy zlewkę należy przykryć dwiema połówkami szkiełka zegarkowego z wyciętymi otworami na elektrody i mieszadło. Po wydzieleniu się miedzi na katodzie (odbarwienie roztworu) należy opłukać wodą ścianki naczynia i obie połówki szkiełka zegarkowego, dodać 1 ml roztworu mocznika lub siarczanu hydrazyny i prowadzić elektrolizę dalej w ciągu 10÷20 min, zmniejszając natężenie prądu do 0,5 A. W celu rozpoznania zakończenia elektrolizy należy dodać do roztworu wody destylowanej i obserwować,

czy po upływie kilkunastu minut nad poprzednio otrzymaną warstwą miedzi na katodzie nie wydziela się w dalszym ciągu warstwa tego metalu. W przypadku wydzielenia się nadal miedzi na katodzie elektrolizę należy prowadzić dalej. Po skończonej elektrolizie, nie przerywając dopływu prądu należy szybko usunąć zlewkę z elektrolitem i w celu przemycia elektrod podstawić na jej miejscu kolejno dwie zlewki z wodą. Następnie należy wyłączyć dopływ prądu, odłączyć katodę, opłukać ją alkoholem etylowym, wysuszyć w temperaturze 100-105°C i po ostudzeniu w eksykatorze zważyć. Miedź wydzieleną na katodzie powinna być zwarta o barwie różowej.

2.4.2.5. Obliczanie wyników. Zawartość miedzi(X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b \cdot 100}{a}$$

w którym:

- a - odważka próbki, g,
- b - masa miedzi osadzonej na katodzie, g.

2.4.2.6. Dokładność oznaczania. Dopuszczalna różnica bezwzględna między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna wynosić więcej niż 0,15%.

2.4.2.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.4.2.6.

#### 2.4.3. Oznaczanie miedzi metodą jodometryczną

2.4.3.1. Zasada oznaczania polega na wydzieleniu jodu jodkiem potasowym z roztworu soli miedziowych i miareczkowanie go mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego.

#### 2.4.3.2. Odczynniki

- a) Jodek potasowy cz.d.a.
- b) Tiosiarczan sodowy cz.d.a., roztwór 0,1n. Miano roztworu tiosiarczanu sodowego nastawić na elektrolityczną miedź lub brąz z dokładnie oznaczoną elektrolitycznie zawartością miedzi lub kwas szczawiowy.
- c) Skrobia, roztwór 0,5-procentowy.

2.4.3.3. Wykonanie oznaczania. Przesącz pozostały po oznaczaniu ołowiu należy rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do 500 ml, po czym pipetą pobrać 50 ml roztworu i wlać do kolby stożkowej, a następnie dodać 50 ml wody i 5 g jodku potasowego i miareczkować 0,1n roztworem tiosiarczanu sodowego, silnie mieszając. Początkowo należy miareczkować szybko, bez dodania roztworu skrobi, a gdy zabarwienie roztworu znacznie osłabnie, dodać 3-5 ml skrobi i miareczkować dalej aż do zaniku niebieskiej barwy.

2.4.3.4. Obliczanie wyników. Zawartość miedzi(X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot k \cdot 0,06357 \cdot 1000}{a}$$

w którym:

- a - odważka próbki, g,
- V - objętość roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego do miareczkowania, ml,
- k - miano tiosiarczanu sodowego, 0,06357 - miligramorównoważnik miedzi.

2.4.3.5. Dokładność oznaczania. Dopuszczalna różnica bezwzględna między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna wynosić więcej niż 0,30%.

2.4.3.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.4.3.5.

K O N I E C