

Zjednoczenie Hutnictwa Żelaza i Stali	NORMA BRANŻOWA	BN-68/0602-10
	Analiza chemiczna stali. Przemysłowa metoda oznaczania węgla i siarki.	
	Gr.kat. III-09	

1. WSTĘP

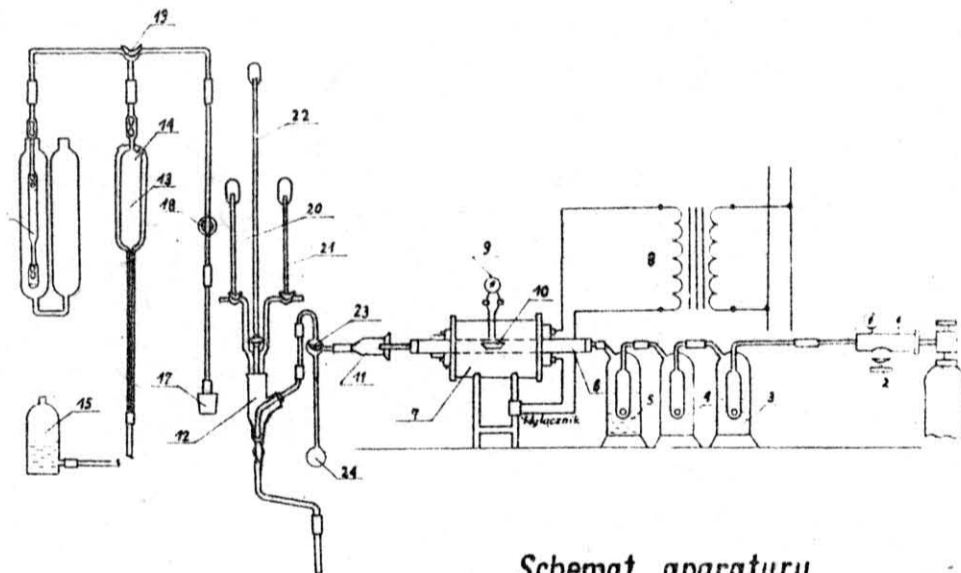
1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie całkowitej zawartości węgla i siarki w stali z jednej odważki próbki.

1.2. Zakres stosowania metody. Metoda nadaje się dla wszystkich zawartości węgla i siarki w stali, przy czym dla zawartości węgla poniżej 0,1 % należy stosować biuretę pomiarową ze skalą do 0,5 %.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie całkowitej zawartości węgla i siarki przez spalenie odważonej próbki w strumieniu tlenu, pomiar objętości powstałego dwutlenku węgla i zmiareczkowanie kwasu siarkowego powstałego w wyniku pochłonięcia tlenków siarki w roztworze wody utlenionej.

2.2. Aparatura i przyrządy



Schemat aparatury

- 1 - butla stalowa z tlenem względnie gazometr
- 2 - zawór redukcyjny
- 3 - płuczka z roztworem wodorotlenku potasowego do pochłaniania dwutlenku węgla zawartego w tlenie /dopuszcza się stosowanie askarytu/
- 4 - płuczka pusta zapobiegająca mieszanii się roztworów wymienionych w /3/ i /5/
- 5 - płuczka z kwasem siarkowym do pochłaniania wody
- 6 - rura porcelanowa niepolewana do spalań, z obydwóch stron zamknięta dopasowanymi korkami gumowymi z otworem na rurki; korki gumowe zabezpieczone od wewnątrz krążkami azbestowymi lub metalowymi
- 7 - piec rurowy Marsa do spalań, umożliwiający otrzymanie temp. do 1350°C

INSTYTUT METALURGII ŻELAZA

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem nr ..7.. z dnia 18.II.1969 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań chemicznych od dnia 1.VII.1969 r.

- 8- transformator do regulacji napięcia
- 9- termopara połączona z galwanometrem do kontroli temperatury
- 10-łódeczka porcelanowa do spalań, wyżarzona przed użyciem w temperaturze 1000°C w celu usunięcia organicznych zanieczyszczeń i przechowywana w naczyniu zamkniętym
- 11-filtr wypełniony azbestem lub watą szklaną do zatrzymywania pyłu powstającego w rurze w czasie spalania próbki lub filtr szklany ze szkła spiekanego
- 12-naczynko do pochłaniania tlenków siarki, zaopatrzone w rurkę szklaną zakończoną zaworem zwrotnym
- 13-biureta pomiarowa, w górnej zwężonej części zakończona pływakim zamykającym górny otwór,
- 14-termometr do pomiaru temperatury mieszaniny gazów
- 15-naczynie poziome, służące do wyrównywania poziomu cieczy a połączone z biuretą pomiarową za pomocą węża gumowego
- 16-naczynie absorpcyjne, napełnione roztworem wodorotlenku potasowego służące do pochłaniania dwutlenku węgla
- 17-korek gumowy z otworem w środku, służący do połączenia naczynka absorpcyjnego /12/ z biuretą pomiarową /13/
- 18-kurek pozwalający na przeprowadzenie mieszaniny gazów do biurety pomiarowej oraz na połączenie z atmosferą
- 19-kurek pozwalający na wprowadzenie mieszaniny gazów do biurety pomiarowej oraz naczynia absorpcyjnego /16/
- 20-pipeta z roztworem wody utlenionej
- 21-pipeta z roztworem czerwieni metylowej lub roztworem Taschiro
- 22-mikrobiureta napełniona 0,02 lub 0,01 n roztworem wodorotlenku sodowego do miareczkowania wytworzonego w naczynku absorpcyjnym /12/ kwasu siarkowego
- 23-kurek trójdrożny
- 24-pompka gumowa służąca do przedmuchiwania cieczy w naczynku absorpcyjnym /12/
 - haczyk z grubego drutu stalowego do wsuwania i wyjmowania łożeczki z pieca
 - barometr.

2.3. Odczynniki i roztwory

- a/ Tlen gat.I według PN-61/C-84910
- b/ Roztwór do napełniania płuczki /3/ oraz naczynia absorpcyjnego /16/ : 400 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w 1 l wody
- c/ Roztwór do napełniania naczynia poziomego /15/ : do 1 l wody dodać 1 ml kwasu siarkowego /1,83/ i zabarwić 2 ml roztworu czerwieni metylowej.
- d/ Roztwór do absorpcji tlenków siarki: 34 ml 30-procentowego roztworu nadtlenu wodoru rozcieńczyć wygotowaną i ostudzoną wodą do objętości 1 l. /roztwór około 1-procentowy/. Roztwór zobojętnić wodorotlenkiem sodowym wobec czerwieni metylowej względnie roztworu Taschiro.
- e/ Czerwień metylowa, 0,1 % roztwór alkoholowy: 0,1 g czerwieni metylowej rozpuścić w 50 ml alkoholu etylowego, rozcieńczyć wodą do 100 ml i przesączyć. Zamiast czerwieni metylowej można stosować odczynnik Taschiro /100 ml 0,05 % alkoholowego roztworu czerwieni metylowej i 15 ml 0,1 % wodnego roztworu błękitu metylenowego/.
- f/ Wodorotlenek sodowy, roztwór 0,02 lub 0,01 n: 20 g lub 10 g wodorotlenku sodowego rozpuścić w 500 ml wygotowanej wody; 20 ml tego roztworu rozcieńczyć wygotowaną wodą w kolbie pomiarowej do objętości 1 l.
- g/ dodatki do spalania; pięciotlenek wanadu, mataliczna cyna, miedź elektrolityczna lub ołów albo ich tlenki.

Jeżeli nie podano inaczej, należy używać odczynników cz.d.a a do przygotowania roztworów wodę destylowaną.

2.4. Wykonanie oznaczania

2.4.1. Przygotowanie aparatury. Przed rozpoczęciem spalania ustalić temperaturę pieca w granicach 1200-1300°C a następnie przepuszczać przez 2 minuty strumień tlenu w celu usunięcia z rury porcelanowej ewentualnych resztek ciał organicznych. Aparat sprawdzić na szczelność i ustalić punkt zerowy cieczy w biurecie pomiarowej. Biuretę pomiarową całkowicie napełnić cieczą. W tym celu odpowiednio ustawić kurki /18/ i /19/ oraz podnieść naczynie poziome.

Z chwilą doprowadzenia cieczy do wysokości pływaka, zamknąć kurek /19/ i postawić naczynie poziome tuż obok biurety pomiarowej. Do naczynka absorpcyjnego /12/ dodać około 10 ml 1 % roztworu wody utlenionej z pipety /20/ i zabarwić kilkoma kroplami 0,1 % roztworu czerwieni metylowej lub roztworu Taschiro z pipety /21/. W przypadku reakcji kwaśnej roztwór należy zubożyć 0,02 lub 0,01 n roztworem NaOH z mikrobiurety /22/ aż do uzyskania zmiany zabarwienia wskaźnika, skłócając przy tym ciecz przy pomocy pompki powietrznej /24/. Sprawdzić prawidłowe działanie aparatury poprzez oznaczanie węgla i siarki w próbce wzorcowej.

2.4.2. Odważka próbki. Odważkę próbki uzależnić od przewidywanej ilości węgla w próbce i tak:

- dla zawartości poniżej 0,1 % C - 2 g
- dla zawartości od 0,1 do 1,0 % - 1 g
- dla zawartości powyżej 1 % C - 0,5 g

W próbkach o zawartości węgla poniżej 0,1 % oznaczanie wykonać w aparacie wyposażonym w biuretę pomiarową z podziałką do 0,5 % C.

2.4.3. Spalenie próbki. Połączyć biuretę pomiarową /13/ z naczynkiem absorpcyjnym /12/ za pomocą korka gumowego /17/ i odpowiednio przekręcić kurek /18/.

Następnie wsunąć łódeczkę z odważoną próbką i dodatkiem topnika /0,5 - 1 g/ do środkowej części rury porcelanowej za pomocą stalowego haczyka i natychmiast zatkać ją korkiem gumowym posiadającym od strony czołowej zamocowany krążek azbestowy lub metalowy w celu zabezpieczenia korka gumowego przed szkodliwym działaniem wysokiej temperatury. Po upływie 30 sekund od czasu wsunięcia próbki do rurki, przekręcić kurek /23/ celem połączenia aparatury z piecem i przepuszczać strumień tlenu z taką szybkością, aby w początkowej fazie spalania poziom cieczy nie opadał /doprowadzenie ilości tlenu potrzebnej tylko do spalania próbki/ a po ukończeniu spalania opadał wolno. Z chwilą gdy ciecz w biurecie osiągnie poziom punktu zerowego biurety pomiarowej, przekręcić kurek /18/ w położenie pozwalające na swobodny przepływ tlenu do atmosfery oraz zdjąć korek gumowy /17/ z naczynka absorpcyjnego. Po około 30 sekundach wyłączyć dopływ tlenu przez zamknięcie kurka przy zaworze redukcyjnym. Z rury do spalania wyjąć korek, wyciągnąć łódeczkę i po ochłodzeniu sprawdzić czy próbka całkowicie się spaliła /równomierne rozlanie próbki/. W przypadku nie całkowitego spalania się próbki analizę powtórzyć.

Przy wykonaniu analiz seryjnych należy przed każdym następnym spalaniem próbki przepuścić wolny strumień tlenu przez kilkanaście sekund.

2.4.4. Oznaczanie węgla. Po napełnieniu biurety mieszaniną gazów; zamknięciu kurka /19/ i dokładnym odczytaniu punktu zerowego poprzez przyłożenie naczynia poziomego do biurety, przekręcić kurek /19/ w celu połączenia biurety pomiarowej z naczyniem absorpcyjnym /16/. Następnie przez podniesienie naczynia poziomego wprowadzić mieszaninę gazów do naczynia /16/. Po absorpcji dwutlenku węgla wprowadzić gaz z powrotem do biurety przez opuszczenie naczynia poziomego. Czynność tę należy wykonać jeszcze raz. Po powtórnym wprowadzeniu gazu do biurety pomiarowej, zamknąć za pomocą kurka /19/ połączenie biurety z naczyniem pochłaniającym, zrównać poziom cieczy w biurecie i naczyniu poziomym oraz odczytać procentową zawartość węgla.

Otrzymaną wartość przeliczyć, stosując poprawkę na ciśnienie i temperaturę według załączonoj tablicy. Przez odpowiednie ustawienie kurków /18/ i /19/ oraz podniesienie naczynia poziomego odprowadzić pozostały w biurecie gaz na zewnątrz aparatu.

2.4.4.1. Obliczanie wyników zawartości węgla

$$X_C = \frac{V - V_0}{a} \cdot b \quad \%$$

gdzie: X_C - procentowa zawartość węgla w próbce badanej,
 V - różnica objętości gazu przed i po absorpcji dwutlenku węgla, odczytana na biurecie w procentach węgla przy spalaniu próbki badanej,
 V_0 - różnica objętości gazu przed i po absorpcji dwutlenku węgla, odczytana na biurecie w procentach węgla przy określaniu próby ślepej,
 b - poprawka na ciśnienie i temp. odczytana z tablicy. Poprawkę tę można obliczyć według następującego wzoru:

$$b = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{H - P_{T_2} - P_{T_1}}{760}$$

gdzie: T_1 - temperatura, w której wykalibrowano biuretę pomiarową w skali bezwzględnej,
 T_2 - temperatura gazu w czasie pomiaru w skali bezwzględnej,
 H - stan barometru w mm słupa rtęci w uwzględnieniu poprawki na temperaturę,
 P_{T_1} - prężność pary nasyconej w temperaturze T_1
 P_{T_2} - prężność pary nasyconej w temperaturze T_2
 a - odważka próbki w gramach.

Zawartość węgla X_C można również obliczyć wg wzoru:

$$X_C = \frac{V_T \cdot K}{a} \quad \%$$

gdzie: V_T - różnica objętości gazu przed i po absorpcji dwutlenku węgla, odczytana na biurecie w procentach węgla przy spalaniu próbki badanej

$$K = \frac{C}{V}$$

C - ilość węgla w wzorcu wyrażona w procentach
 V - wartość odczytana na biurecie pomiarowej /dla wzorca/
 a - odważka próbki w gramach

2.4.4.2. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać - przy zawartości węgla:

do 0,1 %	-	0,01 %
powyżej 0,1 %	1,0 %	- 0,02 %
pow. 1,0 %	2,0 %	- 0,04 %

2.4.4.3. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.4.4.2.

2.4.5. Oznaczenie siarki. W ostatniej fazie spalania po zdjęciu korka /17/ - nie przerywając strumienia przepływającego tlenu i posługując się mikrobiuretą /22/ - miareczkować wytworzony w naczyniu absorpcyjnym kwas siarkowy aż do zmiany zabarwienia wskaźnika. Następnie, po zamknięciu dopływu tlenu, domiareczkować pozostałe w rurce z zaworkiem resztki kwasu siarkowego, skłócając roztwór przy użyciu pompki gumowej po odpowiednim przekręceniu kurka /23/.

Odczytaną wartość na mikrobiurecie przeliczyć wg niżej podanego wzoru.

2.4.5.1. Obliczanie zawartości siarki

$$X_S = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 100 \quad \%$$

X_S - procentowa zawartość siarki w próbce badanej

V - ilość jednostek objętości roztworu NaOH użytego do odmiareczkowania wytworzonego kwasu siarkowego,

K - ilość siarki odpowiadająca jednostce objętości roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania, w gramach,

a - odważka próbki, w gramach,

Wartość współczynnika przeliczeniowego obliczyć w następujący sposób:

$$K = \frac{C}{V}$$

C - ilość siarki zawarta w odważce wzorcowej próbki, g,

V - ilość jednostek objętości roztworu wodorotlenku sodowego użytego do miareczkowania kwasu siarkowego.

2.4.5.2. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać - przy zawartości siarki:

do 0,02 %	-	0,002 %
pow. 0,02	do 0,05 %	- 0,004 %
pow. 0,05	do 0,1 %	- 0,006 %
pow. 0,1 g		- 0,01 %

2.4.5.3. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.4.5.2. -

BN-68/0602-10

Poprawki na ciśnienie i temperaturę przy zastosowaniu biurety wycechowanej w temperaturze 20°C
i ciśnieniu 760 mm Hg

Stan bar mm Hg	T e m p e r a t u r a °C																	
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
722	0,957	0,953	0,948	0,944	0,939	0,935	0,930	0,924	0,920	0,914	0,910	0,904	0,899	0,893	0,888	0,882	0,877	0,871
724	0,960	0,956	0,951	0,946	0,942	0,937	0,933	0,927	0,923	0,917	0,912	0,907	0,901	0,896	0,890	0,885	0,879	0,874
726	0,963	0,958	0,954	0,949	0,944	0,940	0,935	0,930	0,925	0,920	0,915	0,909	0,904	0,898	0,893	0,887	0,882	0,876
728	0,966	0,961	0,956	0,952	0,947	0,943	0,938	0,932	0,928	0,922	0,918	0,912	0,906	0,901	0,895	0,890	0,884	0,879
730	0,968	0,964	0,959	0,954	0,950	0,945	0,941	0,935	0,931	0,925	0,920	0,915	0,909	0,904	0,898	0,892	0,887	0,882
732	0,971	0,966	0,962	0,957	0,952	0,948	0,943	0,938	0,933	0,928	0,923	0,917	0,912	0,906	0,900	0,895	0,890	0,884
734	0,974	0,969	0,965	0,960	0,955	0,951	0,946	0,940	0,936	0,930	0,926	0,920	0,914	0,909	0,903	0,897	0,892	0,887
736	0,976	0,972	0,967	0,962	0,958	0,953	0,949	0,943	0,938	0,933	0,928	0,923	0,917	0,911	0,906	0,900	0,895	0,892
738	0,979	0,974	0,970	0,965	0,960	0,956	0,951	0,946	0,941	0,936	0,931	0,925	0,919	0,914	0,908	0,903	0,897	0,892
740	0,982	0,977	0,973	0,968	0,963	0,958	0,954	0,948	0,944	0,938	0,933	0,928	0,922	0,917	0,911	0,905	0,900	0,894
742	0,985	0,980	0,975	0,971	0,966	0,961	0,957	0,951	0,946	0,941	0,936	0,930	0,925	0,919	0,913	0,908	0,903	0,897
744	0,987	0,983	0,978	0,973	0,969	0,964	0,959	0,954	0,949	0,943	0,939	0,933	0,927	0,922	0,916	0,911	0,905	0,900
746	0,990	0,985	0,981	0,976	0,971	0,967	0,962	0,956	0,952	0,946	0,941	0,936	0,930	0,924	0,919	0,913	0,908	0,902
748	0,993	0,988	0,984	0,979	0,974	0,969	0,965	0,958	0,954	0,949	0,944	0,938	0,933	0,927	0,921	0,916	0,910	0,905
750	0,995	0,991	0,986	0,981	0,977	0,972	0,967	0,961	0,957	0,951	0,947	0,941	0,935	0,930	0,924	0,918	0,917	0,907
752	0,998	0,993	0,989	0,984	0,979	0,975	0,970	0,964	0,960	0,954	0,949	0,943	0,938	0,932	0,926	0,921	0,916	0,910
754	1,001	0,996	0,992	0,987	0,982	0,977	0,973	0,967	0,962	0,957	0,952	0,946	0,940	0,935	0,929	0,923	0,918	0,912
756	1,003	0,999	0,995	0,989	0,985	0,980	0,975	0,969	0,965	0,959	0,954	0,949	0,943	0,937	0,931	0,926	0,921	0,915
758	1,006	1,001	0,997	0,992	0,989	0,983	0,978	0,972	0,968	0,962	0,957	0,951	0,946	0,940	0,934	0,929	0,924	0,917
760	1,009	1,004	1,000	0,995	0,990	0,985	0,981	0,975	0,970	0,965	0,960	0,954	0,948	0,943	0,937	0,931	0,926	0,920
762	1,012	1,007	1,003	0,997	0,993	0,988	0,983	0,977	0,973	0,967	0,962	0,957	0,951	0,945	0,939	0,934	0,929	0,923
764	1,014	1,010	1,005	1,000	0,995	0,991	0,986	0,980	0,976	0,970	0,965	0,959	0,953	0,948	0,941	0,936	0,931	0,925
766	1,017	1,012	1,008	1,003	0,998	0,993	0,989	0,983	0,978	0,973	0,967	0,962	0,956	0,950	0,944	0,939	0,934	0,928
768	1,020	1,015	1,010	1,005	1,001	0,996	0,991	0,985	0,981	0,975	0,970	0,964	0,959	0,953	0,947	0,942	0,936	0,930
770	1,022	1,018	1,013	1,008	1,003	0,999	0,994	0,988	0,984	0,978	0,973	0,967	0,961	0,956	0,949	0,944	0,939	0,933
772	1,025	1,020	1,016	1,011	1,006	1,001	0,997	0,990	0,986	0,980	0,975	0,970	0,964	0,958	0,952	0,947	0,942	0,935
774	1,028	1,023	1,018	1,014	1,009	1,004	0,999	0,993	0,989	0,983	0,978	0,972	0,966	0,961	0,955	0,949	0,944	0,938
776	1,031	1,026	1,021	1,016	1,011	1,007	1,002	0,996	0,992	0,986	0,981	0,975	0,969	0,963	0,957	0,952	0,947	0,941
778	1,033	1,028	1,024	1,019	1,014	1,009	1,005	0,999	0,994	0,988	0,983	0,977	0,972	0,966	0,960	0,954	0,949	0,943
780	1,036	1,031	1,026	1,021	1,017	1,012	1,007	1,001	0,996	0,991	0,986	0,980	0,974	0,968	0,963	0,957	0,951	0,946

Odczyt barometru w mm Hg należy poprawić przez odjęcie: do 11°C - 1, 12+20°C - 2, 21+29°C-3, 30+35°C-4.

- K o n i e c -