

HUTNICCTWO ŻELAZA I STALI	NORMA BRANŻOWA	BN-69/0602-12
	Analiza chemiczna stali. Przemysłowa metoda oznaczania manganu.	
		Gr.kat.III 09

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są przemysłowe metody oznaczania zawartości manganu w stalach metodą arseninową i fotometryczną.

1.2. Zakres stosowania metod. Metodę arseninową należy stosować w przypadku stali węglowych i niskostopowych o zawartości manganu 0,05 do 6,0 % i chromu do 1,0 % zaś metodę fotometryczną w przypadku stali średnio i wysokostopowych przy zawartości manganu do 6,5 %.

2. METODA ARSEINOWA

2.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na rozpuszczeniu próbki w kwasie azotowym, utlenieniu manganu nadsiarczanem amonowym w obecności azotanu srebra i miareczkowaniu siedmiowartościowego manganu roztworem arseninu sodowego.

2.2. Odczynniki i roztwory. Wszystkie odczynniki powinny mieć stopień czystości cz.d.a. Do roztworów należy używać wody destylowanej:

a/ kwas azotowy /1,4/, roztwór 1+1

b/ nadsiarczan amonowy, roztwór 15 procentowy świeżo przygotowany

c/ azotan srebra, roztwór 0,2 procentowy

d/ chlorek sodowy, roztwór 1,2 procentowy

e/ mianowany roztwór arseninu sodowego: 2g trójtlenku arsenu rozpuścić w 100 ml 10 % roztworu dwuwęglanu sodowego lekko ogrzewając. Roztwór ostudzić przelać do butelki z doszlifowanym korkiem szklanym rozcieńczyć wodą do objętości 3-ch litrów i dobrze wymieszać. Miano roztworu nastawić na próbkę wzorcową o znanej zawartości manganu. Zawartość manganu i innych składników w próbce wzorcowej powinna być zbliżona do zawartości w próbce badanej. Miano /K/ roztworu arseninu sodowego obliczyć wg wzoru:

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

w którym:

Mn - zawartość manganu w próbce wzorcowej w procentach

V - ilość ml roztworu arseninu sodowego zużytego do miareczkowania roztworu próbki wzorcowej.

Instytut Metalurgii Żelaza

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem nr 21/69 z dnia 24.06.69 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań chemicznych od dnia 1.07.1969 r.-

2.3. Wykonanie oznaczenia. W zależności od zawartości manganu w analizowanej stali wielkości próbki jaką należy odważyć z dokładnością do 0,0002g podano w tablicy 1.

Tablica 1.

Zawartość Mn %	Odważka g	Rozcieńczenie	Część próbki zużyta do miareczkowania g
do 1	0,2	-	0,2
pow. 1 do 2	0,1	-	0,1
pow. 2 do 6	0,2	500 ml	0,04

Odważoną próbkę umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 ml, dodać 20 ml kwasu azotowego i ogrzewać do zupełnego rozpuszczenia unikając nadmiernego wyparowania kwasu. Roztwór rozcieńczyć wodą do około 150 ml.

Przy zawartości manganu 2 do 6 % do odmierzonych 100 ml /0,04 g/ roztworu przeznaczonego do miareczkowania dodać 10 ml kwasu azotowego i 40 ml wody destylowanej. Następnie dodać 10 ml 0,2 % azotanu srebra, 20 ml 15 % roztworu nadsiarczanu amonowego, podgrzać do wrzenia i gotować w ciągu 1 minuty. Zawartość kolbki ostudzić w strumieniu bieżącej wody do temperatury pokojowej, dodać 4 ml 1,2 % roztworu chlorku sodowego, wymieszać i miareczkować szybko do zaniku różowego zabarwienia.

2.4. Obliczanie wyników. Zawartość manganu /X/ w procentach obliczyć wg wzoru:

$$X = \frac{K \cdot V}{a}$$

w którym:

a - odważka próbki odpowiadająca części roztworu pobranej do miareczkowania w g

K - miano roztworu arseninu sodowego wyrażone w procentach manganu na 1 ml

V - objętość roztworu arseninu-sodowego użytego do miareczkowania badanej próbki w ml.

2.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości manganu

do 0,5 % - 0,03 %

powyżej 0,5 - 1,0 % - 0,04 %

powyżej 1,0 - 2,0 % - 0,06 %

powyżej 2,0 - 4,0 % - 0,08 %

powyżej 4,0 - 6,0 % - 0,10 %

2.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń, zgodnych z 2.5.1.

3. METODA FOTOMETRYCZNA

3.1. Zasada oznaczania. Metoda polega na utlenieniu - manganu zawartego w roztworze próbki nadsiarczanem amonu w obecności azotanu srebra i fotometrycznym pomiarze intensywności zabarwienia roztworu.

3.2. Aparatura i przyrządy: Fotometr lub spektrofotometr z pełnym wyposażeniem.

3.3. Odczynniki i roztwory. Należy stosować wodę destylowaną a odczynniki o stopniu czystości cz.d.a.

a/ Kwas siarkowy /1,83/ i roztwór 1+3

b/ Mieszanina kwasów: do 600 ml wody wlać ostrożnie ciągle mieszając 180 ml kwasu siarkowego /1,83/ i 180 ml kwasu fosforowego /1,7/, ostudzić, rozcieńczyć wodą do objętości 1000 ml i wymieszać.

c/ Mieszanina kwasów siarkowego /1,83/ i fosforowego /1,7/ roztwór 1+1

d/ Kwas azotowy /1,4/

e/ Kwas solny /1,18/

f/ Kwas fosforowy /1,7/

g/ Azotan srebra, roztwór 1-procentowy

h/ Nadsiarczan amonu, roztwór 20-procentowy świeżo przygotowany

i/ Mocznik, roztwór 5-procentowy

j/ Azotyn potasu, roztwór 5-procentowy

k/ Nadtlenek wodoru, roztwór 30-procentowy

l/ Roztwór wzorcowy manganu: 1.1508 g nadmanganianu potasowego rozpuścić w 300 ml wody, roztwór zakwasić 10 ml kwasu siarkowego /1,83/ i odbarwić za pomocą roztworu nadtlenku wodoru.

Wygotować nadmiar nadtlenku wodoru, roztwór ostudzić, przelać ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml roztworu zawiera 0,0004 g Mn.

3.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej do obliczenia wzorcowego współczynnika przeliczenia.

W kolbie stożkowej pojemności 500 ml umieścić 2 g czystego żelaza nie zawierającego manganu. Wlać 200 ml roztworu kwasu siarkowego /1+3/ i ogrzewać umiarkowanie aż do zupełnego rozpuszczenia się wiórek.

Dodać 20 ml kwasu fosforowego /1,7/, roztwór utlenić 10 ml kwasu azotowego /1,4/ i wygotować tlenki azotu.

Zawartość kolby ostudzić, przelać ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Do 9 kolb stożkowych pojemności 300 ml odmierzyć po 25 ml roztworu żelaza, dodać kolejno 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 i 8 ml wzorcowego roztworu manganu, co odpowiada 0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00; 1,20; 1,40; i 1,60 % manganu, dodać po 30 ml wody i postępować dalej wg 3.5.2.

Przy pomiarze intensywności zabarwienia stosować kuetę o grubości warstwy 1 cm.

Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych wartości ekstynkcji, a na osi odciętych odpowiadające im zawartości manganu w procentach, oraz obliczyć wzorcowy współczynnik przeliczeniowy F wg wzoru:

$$F = \frac{Mn}{E}$$

w którym: Mn - zawartość manganu w próbce wzorcowej w procentach

E - wielkość ekstynkcji badanego roztworu.

3.5. Wykonanie oznaczenia

3.5.1. Wielkość odważki. W zależności od zawartości manganu w analizowanej stali, należy odważyć 0,2 g próbki przy zawartości do 3,20 % oraz 0,1 g próbki przy zawartości powyżej 3,20 do 6,5 % z dokładnością do 0,0002 g.

3.5.2. Stale chromowe i chromowo-niklowe rozpuszczalne w roztworze kwasu siarkowego. Próbkę stali wg p. 3.5.1. umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 ml, dodać 20 ml roztworu kwasu siarkowego /1+3/ i ogrzewać umiarkowanie do zupełnego rozpuszczenia się wiórek. Dodać 2 ml kwasu fosforowego /1,7/, 1 ml kwasu azotowego /1,4/ i ogrzać do wrzenia celem usunięcia tlenków azotu. W przypadku obecności nierozpuszczalnych węglików, dodać jeszcze 1 ml kwasu azotowego /1,4/ i odparować do pojawienia się białych dymów. Po ostudzeniu dodać 45 ml wody, 10 ml roztworu azotanu srebra, 20 ml roztworu nadsiarczuanu amonu, ogrzać i od momentu pojawienia się wiśniowego zabarwienia gotować 2 minuty. Kolbę z roztworem zdjąć z płyty grzejnej i ostudzić w strumieniu bieżącej wody do temperatury pokojowej. Zawartość kolby przenieść ilościowo do kolbki pomiarowej na 100 ml, do której wlano uprzednio 5 ml mocznika, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. W celu przygotowania roztworu porównawczego odmierzyć 50 ml roztworu próbki, dodać 2-4 krople azotynu potasu i energicznie wymieszać aż do zupełnego zaniku różowego zabarwienia. W przypadku obecności chromu, próbka porównawcza przybiera zabarwienie żółte. Ekstynkcję zabarwionego roztworu zmierzyć w stosunku do porównawczego, stosując filtr świetlny o maksymalnej przepuszczalności światła dla fali 530 nm i kuwety podane w tabelicy 2.

Tabela 2

Przy zawartości Mn	%	Kuweta	cm	Odważka	g
do 0,30		5		0,2	
powyżej 0,30	- 0,80	2		0,2	
powyżej 0,80	- 1,60	1		0,2	
powyżej 1,60	- 3,20	0,5		0,2	
powyżej 3,20	- 6,50	0,5		0,1	

3.5.3. Stale chromowe i chromowo-niklowe trudno rozpuszczalne w roztworze kwasu siarkowego. Próbkę stali w ilości wg p. 3.5.1. umieścić w kolbie stożkowej na 300 ml, dodać 15 ml świeżo sporządzonej mieszaniny kwasów solnego i azotowego w stosunku 1+1 i ogrzewać umiarkowanie do zupełnego rozpuszczenia się wiórek.

Do roztworu dodać 7 ml mieszaniny stężonych kwasów siarkowego i fosforowego /3.3.c./, odparować do pojawienia się białych dymów i postępować dalej jak podano w punkcie 3.5.2.

3.5.4. Stale wolframowe z dodatkiem chromu. Próbkę stali w ilości wg 3.5.1. umieścić w kolbie stożkowej na 300 ml, dodać 20 ml mieszaniny kwasów siarkowego i fosforowego /3.3.b/ i ogrzewać umiarkowanie do zupełnego rozpuszczenia się wiórek. Do roztworu dodać 1 ml kwasu azotowego i odparować do pojawienia się białych dymów.

Dalej postępować jak w punkcie 3.5.2.

3.5.5. Obliczanie wyników. Zawartość manganu /X/ w procentach obliczyć wg wzoru:

$$X = \frac{F \cdot E}{1}$$

w którym:

F - wzorcowy współczynnik przeliczeniowy

E - wielkość ekstynkcji badanego roztworu

1 - grubość warstwy roztworu w cm.

W przypadku odważki 0,1 g otrzymany wynik należy pomnożyć przez 2.

3.5.6. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać przy zawartości manganu

do 0,30 % - 0,02 %

powyżej 0,30 - 0,80 % - 0,03 %

powyżej 0,80 - 1,60 % - 0,05 %

powyżej 1,60 - 3,20 % - 0,08 %

powyżej 3,20 - 6,50 % - 0,15 %

3.5.7. Wynik. Za wynik przyjęć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 3.5.6.

K O N I E C