

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	NORMA BRANŻOWA	BN-77/0602-20 Arkusze 01
	Analiza chemiczna żużli rafinacyjnych. OZNACZENIE ZAWARTOŚCI KRZEMIONKI.	zamiast BN-71/0602-20
		Gr.kat.III 09

1. Metoda fotometryczna

1.1. Zasada oznaczania. Stopienie próbki w tyglu platynowym w mieszaninie węglanu sodowego z czteroboranem sodowym. Wylugowanie stopu w mieszaninie kwasów i wytworzenie barwnego kompleksu błękitu krzemomolibdenowego. Pomiar absorpcji przy długości fali $\lambda = 570 \text{ nm}$.

1.2. Aparatura. Fotometr lub spektrofotometr z pełnym wyposażeniem.

1.3. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas siarkowy /1,83/, roztwór: $3,5 \text{ cm}^3$

kwasu siarkowego /1,83/ rozcieńczyć wodą do objętości 100 cm^3 .

b/ Kwas szczawiowy, roztwór 5 procentowy

c/ Mieszanina kwasów do ługowania stopu:

do 500 cm^3 wody dodać 125 cm^3 kwasu solnego /1,18/,

$46,0 \text{ cm}^3$ kwasu azotowego /1,40/, 7 g kwasu borowego i całość rozcieńczyć wodą do objętości 1 dm^3 .

d/ Węglan sodowo-potasowy, stały.

e/ Czteroboran sodowy, stały.

f/ Molibdenian amonowy, roztwór 2,5 procentowy.

g/ siarczan żelazawo-amonowy; roztwór;

6 g $\text{Fe} / \text{NH}_4 /_2 / \text{SO}_4 /_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 50 cm^3 wody z dodatkiem 1 cm^3 roztworu kwasu siarkowego /a/, po rozpuszczeniu i ochłodzeniu dopełnić wodą do objętości 100 cm^3 .

Roztwór przygotować bezpośrednio przed użyciem.

h/ Wzorcowy roztwór krzemionki:

$0,0200 \text{ g SiO}_2$ /uprzednio wyprażonego w temperaturze 1000°C / oraz $1,12 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$ i 1 g żużla rafinacyjnego o niskiej zawartości SiO_2 /poniżej 0,1 %/ lub 1 g żużla przygotowanego syntetycznie z CaF_2 , Al_2O_3 itd. o składzie chemicznym podobnym do żużla rafinacyjnego przenieść do tygla platynowego zawierającego 12g

Instytut Metalurgii Żelaza

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem nr 23/77 z dnia 15.12.1977 r. jako norma obowiązująca z zakresie czynności określonych normą od dnia 1.07.1978 r.

węglanu sodowo-potasowego i 8 g czteroboranu sodowego. Zawartość tygla dobrze wymieszać, nakryć przykrywką platynową i stopiać na palniku Meckera pod wyciągiem najpierw na bardzo małym płomieniu, a po osiągnięciu ciekłej fazy zwiększyć płomień i stopiać jeszcze przez 5 min. mieszając zawartość tygla. Po stopieniu próbki i ostudzeniu tygiel umieścić w zlewce pojemności 600 cm³ i ługować próbkę w 280 cm³ mieszaniny kwasów, ogrzewając całość do temperatury około 80 °C. Następnie tygiel wyjąć, spłukać wodą, a zawartość zlewki przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, całość ostudzić, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ tego roztworu zawiera 0,00002 g SiO₂.

i/ Roztwór żuźla: 0,28 Fe₂O₃ oraz 0,25 g żuźla rafinacyjnego o niskiej zawartości SiO₂ /poniżej 0,1 %/ lub żuźla przygotowanego syntetycznie z CaF₂, Al₂O₃ itd, stopić z mieszaniną 3 g węglanu sodowo-potasowego i 1 g czteroboranu sodowego w tyglu platynowym na palniku Meckera pod wyciągiem.

Po stopieniu i ostudzeniu tygiel umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, a stop wylugować w 70 cm³ mieszaniny kwasów w temperaturze około 80°C.

Po rozpuszczeniu stopu roztwór przelać do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³, ostudzić dopełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać.

1.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 11 kolb pomiarowych pojemności 50 cm³ odmierzyć biuretą 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 15,0; 18,0; 20,0 cm³ wzorcowego roztworu krzemionki, uzupełnić do 20 cm³ roztworem żuźla i dodawać kolejno: 10 cm³ roztworu molibdenianu amonowego, po 10 min 10 cm³ roztworu kwasu szczawowego i 5 cm³ roztworu siarczanu żelazowoamonowego. Kolbę uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Jako roztwór porównawczy stosować roztwór, do którego nie dodano wzorcowego roztworu krzemionki. Absorbpcję zmierzyć przy długości fali $\lambda = 570$ nm w kuwetach odpowiedniej grubości.

1.5. Wykonanie oznaczania. 0,25 g próbki żuźla z dodatkiem 0,28 g Fe₂O₃ stopić na palniku Meckera pod wyciągiem w tyglu platynowym z 3 g węglanu sodowo-potasowego i 2 g czteroboranu sodowego, w temperaturze około 950 °C.

Przed stopieniem całość dobrze wymieszać. Stopiać pod przykrywką najpierw bardzo ostrożnie, a po osiągnięciu ciekłej fazy, zwiększyć płomień i stopiać jeszcze przez 5 min mieszając zawartość tygla. Po stopieniu próbki i ostudzeniu tygiel umieścić w zlewce pojemności 250 cm³ i wylugować stop w 70 cm³ mieszaniny kwasów w temperaturze około 80°C.

Po wylugowaniu próbki tygiel spłukać wodą i roztwór przelać ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³, całość ostudzić, dopełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać.

W przypadku zawartości krzemionki powyżej 2 % stop wylugować w 120 cm³ mieszaniny kwasów i po wylugowaniu całość przelać do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³.

Z tak przygotowanego roztworu odebrać dwie porcje po 20 cm³ do kolb pomiarowych pojemności 50 cm³ i kolejno dodawać:

roztwór barwiony: 10 cm³ roztworu molibdenianu amonowego, po 10 min, 10 cm³ roztworu kwasu szczawowego i 5 cm³ roztworu siarczanu żelazowo-amonowego dopełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać.

roztwór porównawczy: 10 cm³ roztworu kwasu szczawiowego, 10 cm³ roztworu molibdenianu amonowego i 5 cm³ roztworu siarczanu żelazawo-amonowego. Kolbę dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Po 10 min zmierzyć absorpcję przy długości fali $\lambda = 570$ nm w kuwecie odpowiedniej grubości.

Dla każdej serii oznaczeń wykonać ślepią próbkę stapiając topniki z 0,28 g Fe₂O₃. Temperatura roztworów zabarwionych powinna się wahać w granicach 18-21°C.

1.6. Obliczanie wyników. Zawartość krzemionki w procentach /X/ obliczyć wg wzoru:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100$$

w którym:

- m₁ - ilość krzemionki w roztworze analizowanej próbki odczytana z krzywej wzorcowej, g
- m₂ - ilość krzemionki w roztworze ślepej próby, odczytana z krzywej wzorcowej, g
- m - odważka próbki odpowiadająca pobranej części do barwienia, g

2. Metoda miareczkowa

2.1. Zasada oznaczania. Stopienie próbki żużla w tyglu niklowym z wodorotlenkiem sodowym. Ługowanie stopu w gorącej wodzie, zakwaszenie roztworu kwasem solnym, z dodatkiem kwasu borowego i wytworzenie kwasu krzemomolibdenowego przy pH 3.

Wydzielenie osadu chinolino-krzemomolibdenowego, odsączenie i rozpuszczanie osadu w wodorotlenku sodowym i odmiareczkowanie nadmiaru zasady.

Metoda nadaje się dla żużli zawierających fosfor do 0,05 %.

2.2. Odczynniki i roztwory

- a/ Kwas solny /1,18/, roztwory: 1+9
- b/ Mianowany roztwór kwasu solnego 0,1 N
- c/ Wodorotlenek sodowy stały; roztwór 1 N mianowany
- d/ Kwas borowy, stały
- e/ Molibdenian amonowy, 100 g molibdenianu amonowego rozpuścić w wodzie po rozpuszczeniu uzupełnić do objętości 1 dm³ wymieszać 1 całość przesączyć.
- f/ Roztwór chinoliny do wytrącania: roztwór 2 procentowy /objętościowo/ - 20 cm³ chinoliny dodać do 800 cm³ gorącej wody zakwaszonej uprzednio 25 cm³ kwasu solnego /1,18/. Całość dokładnie wymieszać, ostudzić dodać nieco miazgi sączkowej i przesączyć do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ i uzupełnić wodą do kreski.
- g/ Roztwór chinoliny do przemywania: roztwór 0,05 procentowy- 25 cm³ roztworu chinoliny do wytrącania rozcieńczyć wodą do objętości 1 dm³.
- h/ Alkohol etylowy
- i/ Błękit tymolowy roztwór 0,1 procentowy w 20 procentowym alkoholu etylowym,
- j/ Purpura krezolowa roztwór 0,04 procentowy w alkoholu etylowym.

2.3. Wykonanie oznaczania. Do tygla niklowego odważyć około 7 g wodorotlenku sodowego, ogrzewać na palniku do chwili całkowitego usunięcia wody i uzyskania klarownego stopu.

Tygiel wraz ze stopem ostudzić, a następnie wprowadzić na ten stop 0,5 g próbki. Próbkę przykryć małą ilością stałego wodorotlenku sodowego i zwilżyć kilkoma kroplami alkoholu etylowego. Ostrożnie odparować alkohol etylowy na ciepłej płycie /należy uważać, aby podczas ogrzewania próbka nie wyprysnęła/. Następnie próbkę ostrożnie stapiać na palniku, mieszając stop podczas ogrzewania przez miarowe poruszanie tygłem. Stapiać do chwili uzyskania ciemno-czerwonego żaru i utrzymywać próbkę w tym stanie przez 5 min. Tygiel ostrożnie ochłodzić pod bieżącą wodą, przenieść do naczynka teflonowego, dodać około 100 cm³ gorącej wody i nakryć naczynie szkiełkiem zegarkowym. Po całkowitym wylugowaniu, tygiel wyjąć i spłukać wodą. Dodać 5 g kwasu borowego i 20 cm³ kwasu solnego /1,18/. Rozpuszczać na gorąco do wyklarowania roztworu. Odsączyć ewntualny osad po tyglu niklowym. Następnie do roztworu dodać około 3 g wodorotlenku sodowego stałego, mieszać do rozpuszczenia i rozcieńczyć wodą do 250 cm³. Dodać 10 kropeł błękitu tymolowego, a następnie kroplami roztwór kwasu solnego /1+1/ do przejścia barwy z niebieskiej poprzez żółtą do czerwonej pH 3.

Roztwór powinien być klarowny. Zawartość naczynia przenieść do zlewki pojemności 800 cm³, dodać 10 cm³ kwasu solnego /1+9/ i rozcieńczyć wodą do objętości 400 cm³. Dodać pipetą 50 cm³ roztworu molibdenianu amonowego intensywnie mieszając w ciągu 1 min. Roztwór pozostawić przez 10 min.

Następnie dodać 50 cm³ kwasu solnego /1,18/ i wydzielić chinolinian krzemolimolibdenowy dodając z biurety w sposób ciągły 50 cm³ roztworu 2 procentowego chinoliny. Podczas dodawania roztworu chinoliny zawartość zlewki intensywnie mieszać. Roztwór ogrzać w ciągu 10 min do temperatury 80°C i pozostawić w tej temperaturze przez 5 min. Całość ochłodzić pod bieżącą wodą do temperatury poniżej 20°C. Sączyć przez średni sączonek z miazgą sączoneką, wymyć resztki osadu roztworem chinoliny do przemywania, a osad na sączku przemyć kilka razy tym roztworem.

Roztwór do przemywania powinien mieć temperaturę poniżej 20°C. Osad wraz z sączkiem przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, dodać 10 cm³ 1N wodorotlenku sodowego /o ile osad nie rozpuścił się całkowicie dodać jeszcze 5 cm³ roztworu 1N wodorotlenku sodowego/ intensywnie wytrząsając.

Rozcieńczyć wodą do objętości 250 cm³.

Dodać kilka kropeł wskaźników purpury krezolowej oraz błękitu tymolowego i po upewnieniu się, że żółty osad jest rozpuszczony, miareczkować mianowanym roztworem 0,1 N kwasu solnego do zmiany barwy z niebieskiej poprzez różową do żółtej.

Równoległe z próbka analizowaną wykonać ślepa próbę, przeprowadzając ją przez wszystkie etapy analizy.

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

$$X = \frac{10V_1 \cdot f_1 - V_2 \cdot f_2}{m} \cdot 0,0002513 \cdot 100$$

w którym:

- V₁ - objętość 1 N roztworu wodorotlenku sodowego użytego do rozpuszczania osadu, cm³
 V₂ - objętość 0,1 N roztworu kwasu solnego zużyta do odmiareczkowania nadmiaru roztworu wodorotlenku sodowego, cm³

f_1 - mnożnik korekcyjny do miana 1 N roztworu wodorotlenku sodowego

f_2 - mnożnik korekcyjny do miana 0,1 N roztworu kwasu solnego

m - odważka próbki, g

0,0002513 - ilość SiO_2 odpowiadająca 1 cm^3 0,1 n NaOH, g

3. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości krzemionki

powyżej 0,05 % do 0,20 % - 0,02 %

powyżej 0,20 % do 1,00 % - 0,04 %

powyżej 1,00 % do 3,00 % - 0,06 %

powyżej 3,00 % do 5,00 % - 0,08 %

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE DO BN-77/0602-20/01

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice, ul.K.Miarki 12/14

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-71/0602-20. Zmieniono układ normy dostosowując go do układu norm arkuszowych, wyodrębniając dotychczasową fotometryczną metodę analizy chemicznej oznaczania SiO_2 w oddzielny arkusz normy /Ark.01/. Wprowadzono dodatkowo metodę miareczkową pozwalającą na osiągnięcie takiej samej dokładności oznaczania jaką odznacza się dotychczasowa w/w metoda miareczkowa.

3. Autor projektu normy - inż.Teresa Capała, doc.dr inż.J.Juroczyk, mgr Krystyna Szeja.