

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-77/0602-44
	Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali OZNACZANIE ZAWARTOŚCI NIOBU METODĄ POLAROGRAFICZNĄ	Grupa kat. III 09

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest polarograficzna metoda oznaczania zawartości niobu w surówce, żeliwie i stali.

1.2. Zakres stosowania metody. Metodę można stosować dla wszystkich rodzajów surówki, żeliwa i stali przy zawartości niobu powyżej 0,001 % do 1 %.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Wytyczne ogólne

2.1.1. Czystość odczynników. Jeżeli nie podano inaczej przy wykonaniu oznaczania należy stosować odczynniki o stopniu czystości "cz.d.a.". Do przygotowania roztworów i podczas wykonywania analizy należy używać wody destylowanej.

2.1.2. Dokładność ważenia. Próbkę do analizy należy ważyć na wagach analitycznych z dokładnością do 0,0002 g.

2.1.3. Wynik. Za wynik oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech równoległych oznaczeń przeprowadzonych dla jednej próbki. Różnica między największym i najmniejszym wynikiem nie powinna być większa od podanej dopuszczalnej różnicy dla danego zakresu zawartości.

2.1.4. Ślepa próba. Na podstawie wielokrotnych doświadczeń stwierdzono, że ślepa próba przy oznaczaniu niobu opisaną metodą ma wartość zerową, dlatego wykonywanie jej jest zbędne.

2.2. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów: solnego, azotowego nadchlorowego i fluorowodorowego. Ekstrakcja chloroformem kompleksowego związku niobu z α -benzoinoksymem ze środowiska 4N roztworu kwasu solnego, odparowanie chloroformowego roztworu α -benzoinoksymianu niobu i mineralizacja pozostałości. Pomiar polarograficzny w elektrolicie: kwas solny - kwas cytrynowy - glikol etylenowy w zakresie potencjałów od minus 0,22 do minus 0,70 V względem nasyconej elektrody kalomelowej.

2.3. Aparatura i przyrządy. Polarograf z pełnym wyposażeniem. Elektroda kalomelowa z kluczem elektrolitycznym napełnionym elektrolitem podstawowym.

INSTYTUT METALURGII ŻELAZA

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem nr 20/77 z dnia 28.IX.1977 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1.I.1978 r.

2.4. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas solny /1,18/ i roztwór 1+2.

b/ Kwas nadchlorowy /1,54/.

c/ Kwas siarkowy /1,83/.

d/ Kwas askorbinowy, krystaliczny.

e/ Mieszanina kwasów do rozpuszczania: 180 cm³ kwasu solnego /1,18/ plus 20 cm³ kwasu azotowego /1,4/ plus 20 cm³ kwasu nadchlorowego /1,54/ plus 5 cm³ kwasu fluorowodorowego /1,13/, przygotować bezpośrednio przed rozpuszczaniem próbki.

f/ Mieszanina glikolu etylenowego i kwasu cytrynowego: 50 cm³ 1 M roztworu kwasu cytrynowego plus 50 cm³ glikolu etylenowego /nie może być przeterminowany/, mieszanina jest trwała w ciągu 2 tygodni.

U w a g a : glikol etylenowy nie może być przeterminowany, bo wtedy otrzymuje się zniekształcone fale polarograficzne. W przypadku złej jakości glikolu zamiast mieszaniny glikolu i 1 M kwasu cytrynowego można stosować świeżo przygotowany 1 M kwas cytrynowy.

g/ α - benzoinoksym /kupron/, 0,25-procentowy roztwór w chloroformie: 1g α -benzoinoksymu rozpuścić w 400 cm³ chloroformu ogrzewając do całkowitego rozpuszczenia α -benzoinoksymu. Roztwór jest trwały w ciągu 1 miesiąca.

h/ Roztwór wzorcowy niobu: 0,1 g metalicznego niobu rozpuścić w 20 cm³ roztworu kwasu siarkowego /1+5/, 5 cm³ kwasu fluorowodorowego /1,13/ i 1 cm³ kwasu azotowego /1,4/ w parownicy platynowej, odparować do ukazania się par kwasu siarkowego, przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, dopełnić do kreski roztworem kwasu siarkowego /1+5/, wymieszać.

1 cm³ roztworu zawiera 0,1 mg niobu.

2.5. Wykonanie oznaczania. W zależności od zawartości niobu w badanej próbce odważyć próbkę o masie podanej w tablicy.

Tablica

Zawartość niobu, %	Masa próbki, g
0,001 do 0,01	2
powyżej 0,01 do 0,05	1
powyżej 0,05 do 0,10	0,5
powyżej 0,10 do 0,30	0,2
powyżej 0,30 do 0,50	0,1
powyżej 0,50 do 1,0	0,05

Próbkę rozpuścić na gorąco w 20 cm³ mieszaniny kwasów w zlewce pojemności 250 cm³ i odparować do sucha. Pozostałość rozpuścić w 20 cm³ kwasu solnego /1,18/, ogrzać do wrzenia, ochłodzić i przenieść do rozdzielacza pojemności 250 cm³, opłukać zlewkę 20 cm³ kwasu solnego /1,18/, dołączyć do roztworu w rozdzielaczu, dodać 80 cm³ wody. /U w a g a: nie zmieniać ilości ani proporcji składników roztworu/.

Roztwór ochłodzić do temperatury pokojowej, dodać około 0,3 g kwasu askorbinowego, wymieszać, dodać 20 cm³ roztworu α -benzoinoksymu w chloroformie i wytrząsać silnie przez

2 min. Po rozdzieleniu się warstw, fazę organiczną /dolną/ przenieść do rozdzielacza pojemności 100 cm³. Ekstrakcję powtórzyć jeszcze dwukrotnie z 15 cm³ roztworu α -benzoinoksymu w chloroformie wytrząsając każdorazowo po 2 min. Do połączonych ekstraktów chloroformowych dodać 30 cm³ kwasu solnego /1+2/ i przemyć roztwór wytrząsając w ciągu około 15 s. Po rozdzieleniu się warstw, fazę organiczną /dolną/ przenieść do zlewki pojemności 100 cm³ i ochłodzić do temperatury około 10°C. Przygotować zlewkę pojemności 150 cm³ i lejek z sączkiem fałdowanym. Zwilżyć sączek chloroformem, przesączyć powoli ochłodzony roztwór chloroformowy w celu oddzielenia α -benzoinoksymianu molibdenu, przemyć sączek 15 cm³ chloroformu i dołączyć do głównego roztworu, sączek z osadem odrzucić. Roztwór chloroformowy odparować ostrożnie na brzegu płyty grzejnej /podczas zatężania pojawia się czerwone zabarwienie kompleksowego związku niobu z α -benzoinoksymem/. Do pozostałości w zlewce dodać 2 cm³ kwasu nadchlorowego /1,54/ i 2 cm³ kwasu siarkowego /1,83/, przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać do całkowitego zmineralizowania /roztwór w zlewce powinien być jasnożółty, kropla kondensatu na szkiełku bezbarwna i klarowna/. Następnie zdjąć szkiełko zegarkowe i odparować nadmiar kwasów do zaniku par kwasu siarkowego /parowanie kwasów nie powinno być zbyt gwałtowne/.

Pozostałość, po lekkim ochłodzeniu zlewki rozpuścić w 8 cm³ kwasu solnego /1,18/ odmierzono pipetą. /Pipetę o pojemności 10 cm³ z podziałką co 0,1 cm³ najdogodniej jest napełniać przez zanurzenie w kwasie solnym /1,18/ w cylindrze pojemności 250 cm³/.

Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzać do pierwszych pęcherzyków wrzenia, ochłodzić, dodać 2 cm³ mieszaniny kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego lub 2 cm³ 1 M kwasu cytrynowego. Roztwór przenieść do naczynka polarograficznego, dodać 0,05 g kwasu askorbinowego i bezpośrednio przed pomiarem odpowietrzyć przepuszczając CO₂ z butli przez około 2 min.

Wykonać pomiar polarograficzny w zakresie potencjałów od minus 0,22 do minus 0,7 V względem nasyconej elektrody kalomelowej.

2.6. Przygotowanie roztworu porównawczego. Odmierzoną objętość roztworu wzorcowego niobu odpowiadającą spodziewanej zawartości niobu w badanej próbce /z uwzględnieniem odważki/ dodać do 120 cm³ kwasu solnego /1+2/ w rozdzielaczu pojemności 250 cm³ i dalej postępować jak z badaną próbką.

2.7. Obliczanie wyników. Zawartość niobu /X/ obliczyć w procentach według wzoru

$$X = \frac{m \cdot h_1}{h \cdot m_1} \cdot 100$$

w którym

- m - masa niobu zawartego w odmierzonej objętości roztworu wzorcowego, g,
- m₁ - masa odważki próbki, g,
- h - wysokość fali polarograficznej roztworu porównawczego, mm,
- h₁ - wysokość fali polarograficznej badanej próbki, mm.

2.8. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości niobu:

od 0,001	do 0,01 %	-	0,0006 %
powyżej 0,01	do 0,03 %	-	0,002 %
powyżej 0,03	do 0,05 %	-	0,003 %
powyżej 0,05	do 0,10 %	-	0,005 %
powyżej 0,10	do 0,30 %	-	0,02 %
powyżej 0,30	do 0,50 %	-	0,03 %
powyżej 0,50	do 1,00 %	-	0,04 %

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-77/0602-44

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

2. Zalecenia i normy zagraniczne:

PC 297-65 Czugun i stal. Metody chemicznie analizy. Opriedienije sodierżanija niobija.

GOST 1231-66 Stale legirowannyje i wysokolegirowannyje. Metod opriedienienija sodierżanija niobija.

3. Autor projektu normy

Mgr inż. Michalina Panz - IMŻ Gliwice