

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-83/0602-53
	Analiza spektralna żelazostopów RENTGENOFLUORESCENCYJNA METODA OZNACZANIA WANADU I MANGANU W ŻELAZOWANADZIE	-
		Grupa kat. 0319

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest rentgenofluorescencyjna metoda oznaczania wanadu i manganu w żelazowanadzie.

1.2. Zakres stosowania normy. Normę stosuje się wspólnie z instrukcją obsługi i wytycznymi analitycznymi określonego spektrometru rentgenowskiego do analizy próbek pobranych z wytopów dla celów kontroli technologicznej wytapiania, jak również do kontroli jakości żelazowanadu w zakresach zawartości podanych w tabl. 1.

Tablica 1

Pierwiastek	Zakres zawartości, %
wanad	40 ± 85
mangan	0,05 ± 5,0

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania. Próbki do analizy przygotowuje się wg jednego z dwóch wariantów: 1/ stapianie "mokre", czyli stapianie próbki żelazowanadu uprzednio rozpuszczonej w kwasie i wysuszonej, 2/ stapianie "suche" czyli stapianie utlenionej i wyprażonej próbki żelazowanadu. Analizę wykonuje się przy użyciu wielokanałowego lub sekwencyjnego próżniowego spektrometru rentgenowskiego, wyposażonego w monochromatory z kryształami, powodującymi dyfrakcję charakterystycznego promieniowania próbki. Fluorescencyjne promieniowanie rentgenowskie pierwiastków oznaczanych w próbce żelazostopu, wzbudzone jest za pomocą promieniowania, emitowanego przez lampę rentgenowską o odpowiedniej anodzie /np. Rh, Au, W, Cr/. Do pomiaru natężenia linii analitycznych używa się liczników proporcjonalnych /Fl/ oraz scyntylacyjnych /Sc/ z układami do analizy wysokości impulsów. Elektroniczny układ pomiarowy zlicza poszczególne impulsy lub integruje je w układzie całkującym. Wyniki pomiarów odczytuje się kolejno dla poszczególnych pierwiastków, wyświetla i zapisuje automatycznie na drukarce. Wartości pomiarowe, mV - napięcia lub N-liczby zliczeń impulsów, zostają przekazane bezpośrednio /on-line/ lub na zlecenie operatora /off-line/ do komputera w celu przeliczenia ich na zawartości procentowe oznaczanych pierwiastków, albo służą do odczytania zawartości procentowej z wykresu analitycznego.

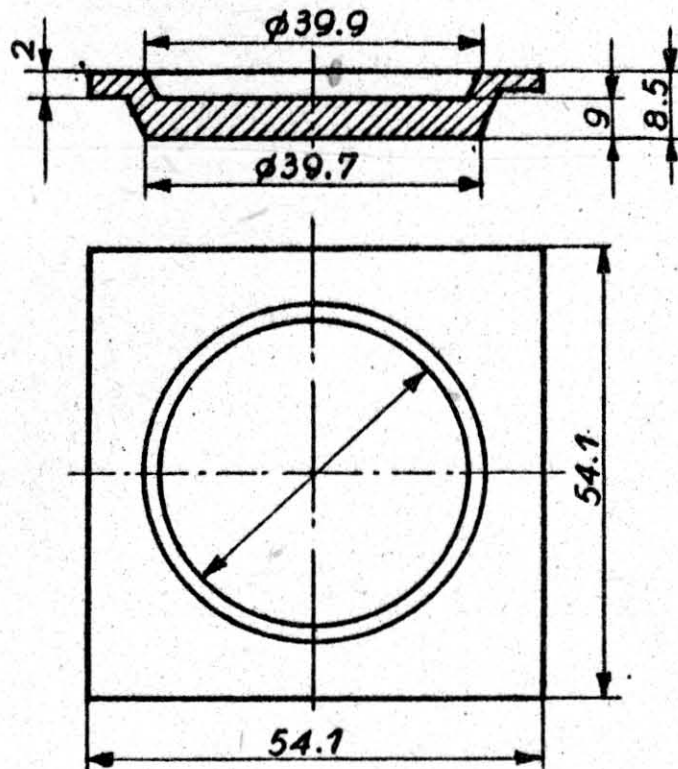
2.2. Urządzenia i naczynia pomocnicze.

2.2.1. Piec silitowy. Próbki żelazowanadu praży się i stapia w piecu silitowym. Wymagany zakres zmienności temperatury pieca wynosi od 850 do 1200°C.

Institut Metalurgii Żelaza

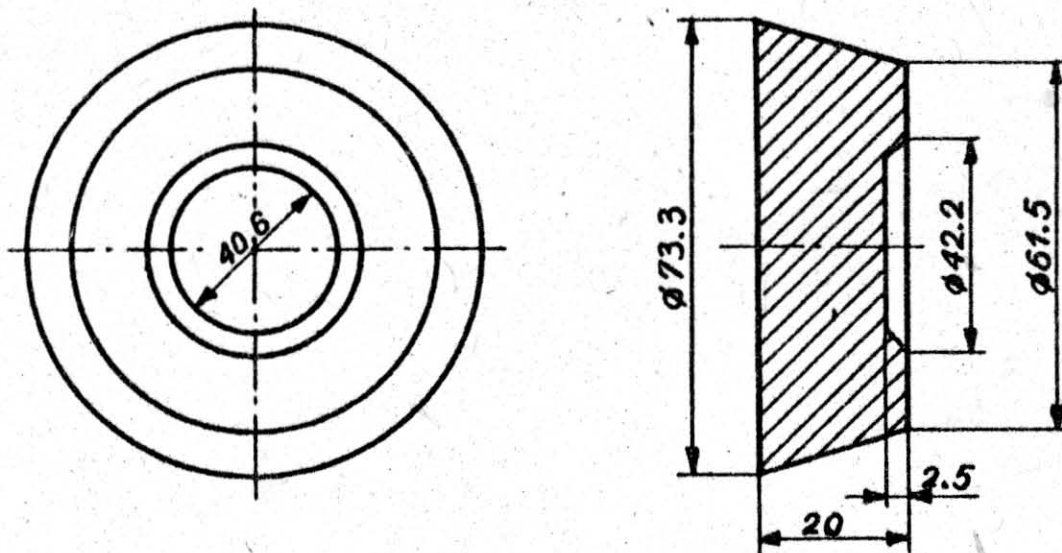
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metalurgii Żelaza zarządzeniem nr 1/83 z dnia 28.01.1983 r. jako norma obowiązująca od dnia 1.01.1984 r.

2.2.2. Naczynia platynowe i podstawka szamotowa. Do stapiania próbek żelazowianadu i odlewania "pereł" stosować należy tygły, przykrywki i foremki wykonane ze stopu 95 % Pt + 5 % Au lub 95 % Pt + 3 % Au + 2 % Rh. Należy używać tygla o pojemności 70-100 cm³ w pierwszym wariancie przygotowywania próbek i o pojemności 50 cm³ - w drugim wariancie przygotowywania próbek. Zalecany typ foremki przedstawiono na rys. 1.



Rys.1 Foremka do odlewania "pereł"

Podstawkę szamotową stosowaną przy odlewaniu "pereł" przedstawiono na rys. 2.



Rys.2 Podstawka szamotowa

2.3. Odczynniki

- a/ Kwas fluorowodorowy, 40-procentowy.
- b/ Kwas solny /1,18/, roztwór /1+1/.
- c/ Bezwodnik kwasu borowego, cz.d.a.
- d/ Węgiel sodowopotasowy, cz.d.a.
- e/ Azotan sodowy, cz.d.a.
- f/ Nadtlenek barowy bezwodny, cz.d.a.
- g/ Jodek potasowy, cz.d.a.
- h/ Tlenek magnezowy, cz.d.a.
- i/ Węgiel sodowy, cz.d.a.
- j/ Czteroboran litowy bezwodny, cz.d.a.

2.4. Przygotowanie próbek żelazowianadu do analizy

2.4.1. Stapienie próbki uprzednio rozpuszczonej w kwasie i wysuszonej. Do tygla platynowego o pojemności 70-100 cm³, wprowadzić 0,2 g próbki /±0,0002 g/ o średnicy ziarna poniżej 200 μm, a następnie kroplami dodać 7 cm³ stężonego kwasu fluorowodorowego. Ze względu na burzliwy prze-

bieg procesu rozpuszczania, należy prowadzić go w tyglu przykrytym platynową przykrywką. Po zakończeniu reakcji rozpuszczania spłukać ścianki tygla i przykrywkę wodą destylowaną, po czym umieścić tygiel w łaźni piaskowej lub na płytce elektrycznej zabezpieczonej warstwą azbestu; odparować próbkę do sucha. Do tygla zawierającego odparowaną próbkę wprowadzić kolejno, rozprowadzając warstwami 3 g węglanu sodowopotasowego $\pm 0,001$ g/, 0,5 g azotanu sodowego $\pm 0,0002$ g/, 1 g nadtlenku barowego $\pm 0,0002$ g/, 0,05 g jodku potasowego $\pm 0,0001$ g/ i 5 g bezwodnika kwasu borowego $\pm 0,001$ g/. Stاپanie prowadzić w dwóch etapach:

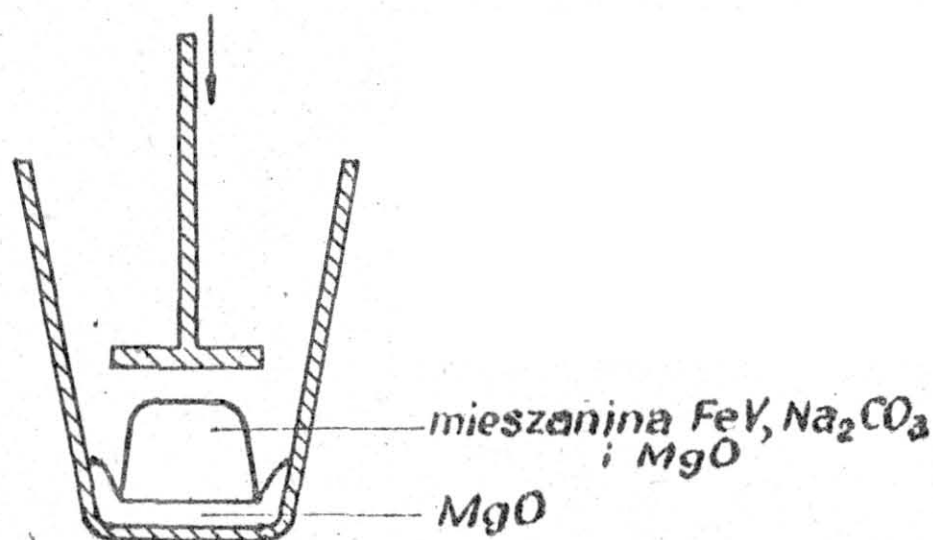
E t a p I - 10 min. nad palnikiem Meckera w małym płomieniu $600^{\circ} \pm 50^{\circ}\text{C}$ / i 15 min. nad palnikiem Meckera w zwiększonym /nie pełnym/ płomieniu /ok. 900°C /.

E t a p II - 15 min. w piecu silitowym w temperaturze 1200°C .

Prowadzenie stapiania w taki sposób jest konieczne ze względu na kolejność procesów zachodzących w miarę podwyższenia temperatury, tj. neutralizacji środowiska reakcji, utleniania i stapiania, co zapewnia między innymi możliwość wykorzystania do tego celu tygli platynowych bez narażania ich na zniszczenie.

Podczas II etapu, po 5 i po 10 min. stapiania, wyjąć tygiel z pieca i zawartość wymieszać przez zawirowanie. Stopiony materiał odlewać do umieszczonej na szamotowej podstawce foremki wg 2.2.2. uprzednio rozgrzanej wraz z podstawką w piecu. Czas ogrzewania foremki z podstawką w temperaturze 1200°C wynosi około 3 min. Po upływie około 5 min. po odlaniu gotową "perłę" wyjąć z foremki.

2.4.2. Bezpośrednie stapianie utlenionej i wyprażonej próbki. W tyglu platynowym o pojemności 50 cm^3 umieścić 0,5 g $\pm 0,0002$ g/ tlenku magnezowego. Tłoczkiem o średnicy mniejszej, niż średnica dna tygla, ukształtować w tlenku magnezowym niewielkie wgłębienie. Do drugiego tygla /niekoniecznie platynowego/ wprowadzić 0,5 g $\pm 0,0002$ g/ tlenku magnezowego, 1 g węglanu sodowego $\pm 0,0002$ g/, i 0,25 g żelazovanadu $\pm 0,0002$ g/ o średnicy ziarna poniżej $150\ \mu\text{m}$. Po 5 min. mieszania żyzeczką, przesypać zawartość tygla do przygotowanego wgłębienia w tlenku magnezowym w tyglu platynowym tak, aby utworzony z materiału stożek nie dotykał ścianek tygla. Za pomocą tłoczka ostrożnie uformować stożek ścięty /rys. 3/.



Rys.3 Sposób umieszczenia próbki FeV w tyglu platynowym

Tak przygotowany tygiel z materiałem ogrzewać w piecu silitowym przez 15 min. w temperaturze 850°C i następnie prażyć w temperaturze 1150°C przez 20 min. Po ostudzeniu tygla doważyć do niego 0,05 g $\pm 0,0001$ g/ jodku potasowego oraz 6 g $\pm 0,001$ g/ bezwodnego czteroboranu litowego i prowadzić stapianie przez 15 min. w temperaturze 1200°C . Każdorazowo po 3, 6, 9 i 12 min. stapiania wyjąć tygiel z pieca i jego zawartość wymieszać przez zawirowanie.

Stopiony materiał odlewać do umieszczonej na szamotowej podstawce foremki wg 2.2.2., uprzednio rozgrzanej wraz z podstawką w piecu. Czas ogrzewania foremki z podstawką w temperaturze 1200°C wynosi około 3 min. Po upływie około 5 min. po odlaniu "perłę" wyjąć z foremki.

Użyte tygle i foremki platynowe czyścić przez odpowiednio długotrwałe zanurzenie w gorącym roztworze kwasu solnego /1+1/.

2.5. Wykonanie oznaczeń

2.5.1. Warunki pomiarowe spektrometru. Parametry pracy spektrometru rentgenowskiego ustalić zgodnie z zaleceniami instrukcji obsługi posiadanego przyrządu. Warunki pomiarowe podane w tabl. 2 mają charakter orientacyjny i dotyczą spektrometru sekwencyjnego typu PW 1450 AHP firmy Philips, wyposażonego w lampę z anodą chromową. Z uwagi na to, że wyniki pomiarów - jak stwierdzono - nie zależą w sposób krytyczny od napięcia i prądu lampy rentgenowskiej spektrometru, pomiarów można dokonywać przy użyciu innych typów spektrometrów, bez zmiany lub z niewielką korektą warunków pracy.

Tablica 2

Pierwiastek	Kąt 2θ	Kryształ	Detektor	Generator		Czas pomiaru s	Dyskryminator wysokości impulsów, próg dolny/próg górny ^{x/}
			Kolimator	kV	mA		
V	76,90	LiF 200	$\frac{F1}{550}$ μm	40	30	10	200/500
Mn	95,21	LiF 220	$\frac{F1 + Sc}{550}$ μm	50	40	40	200/700

^{x/} Wartości progów podano w skali od 0 do 1000 jednostek /nastawianych na dziesięcioobrotowym potencjometrze/. Skala 1000 działek odpowiada zakresowi od 0,3 do 10 V.

2.5.2. Wzorce podstawowe. Należy posiadać serię wzorców /przynajmniej 5/ o stopniowanej zawartości oznaczonych pierwiastków w żelazowanadzie. Z uwagi na trudności przy zdobywaniu pełnych serii wzorców, dopuszcza się posługiwanie się jako wzorcem próbkami, powołanymi na drodze wagowego określenia wzajemnego stosunku wzorców naturalnych w takim układzie, by uzyskać niezbędną liczbę punktów do wykreślenia krzywej wzorcowej. Wzorce podstawowe służą do cechowania aparatury i ustalenia przebiegu podstawowych wykresów analitycznych. Przygotowanie próbek wzorców /podwójnych - z równoległych odważek/ do pomiaru w spektrometrze przebiega wg 2.4.1. lub 2.4.2., w zależności od przyjętego wariantu przygotowania próbek. Okres przechowywania "pereł" w akcykatorze nie powinien być dłuższy niż cztery tygodnie.

2.5.3. Podstawowy wykres analityczny. Dla każdego wzorca podstawowego /wykonanego podwójnie/ należy trzykrotnie wykonać pomiary natężenia promieniowania charakterystycznego obu oznaczonych pierwiastków, a następnie - po uśrednieniu wyników - sporządzić wykresy analityczne. Wykresy należy wykonać, wykorzystując równanie regresji liniowej, na podstawie znanego składu chemicznego wzorców podstawowych i uśrednionych wartości wskazań przyrządu. Równanie regresji liniowej ma postać:

$$Y = aX + b$$

- gdzie: Y - zawartość procentowa oznaczanego pierwiastka,
 X - wskazanie spektrometru; napięcie - mV lub liczba zliczeń impulsów - N,
 a - współczynnik regresji,
 b - wartość określająca przecięcie prostej równanie regresji z osią współrzędnych Y.

Wartości współczynników a i b wylicza się następująco:

$$a = \frac{m \sum_{i=1}^m X_i Y_i - \sum_{i=1}^m X_i \cdot \sum_{i=1}^m Y_i}{m \cdot \sum_{i=1}^m X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m X_i \right)^2}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^m Y_i - a \sum_{i=1}^m X_i}{m}$$

gdzie: m - liczba użytych wzorców żelazowanadu
 X_1 - uśredniony wynik pomiarów natężenia promieniowania charakterystycznego oznaczanego 1-tego pierwiastka
 Y_1 - zawartość procentowa pierwiastka w 1-tym wzorcu żelazowanadu

Stosowanie regresji wielokrotnej nie jest konieczne.

2.5.4. Korekcja wykresów analitycznych. Pomiaru "kontrolnych" próbek wzorców poddawowych /względnie próbek korekcyjnych/ należy wykonywać w określonych odstępach czasu wg posiadanego doświadczenia, jednak nie rzadziej niż co 4 h. Jeżeli wartość średnia otrzymanych wyników różni się mniej niż o jedno odchylenie standardowe od wartości początkowej, potrzeba korekty nie zachodzi. W innych przypadkach należy dokonać korekty wykresu wzorcowego.

2.6. Wykonanie analizy. Dla każdej partii żelazowanadu o nieznanym składzie chemicznym wykonać po dwie próbki do analizy wg 2.4.1. lub 2.4.2. /próbki z równoległych odważek/. Ponieważ oba podane warianty przygotowania próbek są równorzędne w zakresie dokładności uzyskiwanych wyników oznaczeń, wybór jednego ze sposobów przygotowania próbek zależy tylko od posiadanych odczynników i od wymaganego czasu analizy. Pomiaru natężenia promieniowania wykonać na liniach $K\alpha$, stosując parametry podane w tabl. 2 lub wg instrukcji innego typu spektrometru.

2.7. Obliczanie wyników. Zawartości procentowe oznaczanych pierwiastków /V, Mn/ wyliczyć jednym z poniższych sposobów:

- a/ uśrednione wyniki z co najmniej trzech pomiarów dla każdego oznaczanego pierwiastka w próbce wstawić do równania wg 2.5.4. i obliczyć zawartości procentowe pierwiastków w próbce.
 b/ obliczyć średnią arytmetyczną wskazań przyrządu dla poszczególnych pierwiastków, a następnie z wykresów lub tablic odczytać odpowiadające im zawartości procentowe.

2.8. Dopuszczalne różnice pomiędzy równoległymi oznaczeniami nie mogą przekroczyć wartości podanej w tabl. 3.

Tablica 3

Pierwiastek	Zakres zawartości pierwiastka, %	Dopuszczalne różnice między równoległymi oznaczeniami, % abs.
V	40 - 50	0,15
	powyżej 50 - 60	0,17
	powyżej 60 - 70	0,20
	powyżej 70 - 80	0,22
	powyżej 80	0,25
Mn	0,05 - 0,1	0,002
	powyżej 0,1 - 0,5	0,01
	powyżej 0,5 - 1,0	0,02
	powyżej 1,0 - 2,5	0,03
	powyżej 2,5 - 5,0	0,05

Wartości różnic między równoległymi oznaczeniami wyznaczono stosując odpowiednie równanie przy założeniu, że

$$\frac{c}{2} \approx \frac{3}{2} \delta$$

c - zawartość procentowa pierwiastka odpowiadająca dopuszczalnej różnicy między równoległymi oznaczeniami,

δ - odchylenie standardowe

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-83/0602-53

1. Instytucja opracowująca projekt normy - Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice

2. Zalecenia międzynarodowe i dane literaturowe

- ISO, Dokument TC 132/SC 2, N 231E, Ferroalloys - Chemical analysis, 1980
- Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Band 4, Schiedsanalysen, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, 1955

3. Autorzy projektu normy - Doc. dr J.Jurczyk, mgr G.Stankiewicz