

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	NORMA BRANŻOWA	BN-74
	Analiza chemiczna żelazoniklu	0638-01
		Grupa katalogowa III 19

### 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy są metody analizy chemicznej żelazoniklu rafinowanego wg BN-66/0635-01, obejmujące oznaczanie zawartości niklu, chromu, fosforu, krzemu, wolframu, siarki, węgla.

#### 1.2. Zakres stosowania metod

Pierwiastek	Metoda oznaczania	Zakres stosowania	Metoda podana w
Ni	wagowa z dwumetyloglioksymem	powyżej 0,2%	2.1
Cr	miareczkowa z nadmanganianem potasowym	0,10÷1,0%	2.2
P	Fotometryczna z molibdenianem amonowym	0,01÷0,10%	2.3
Si	Fotometryczna z molibdenianem amonowym	0,10÷0,5%	2.4
W	Fotometryczna z molibdenianem amonowym	0,05÷1,0%	2.5
S	miareczkowa z czteroboranem sodowym	0,02÷0,10%	2.6
C	gazometryczna	0,02÷1,0%	2.7

#### 1.3. Postanowienia ogólne

**1.3.1. Czystość odczynników.** Jeżeli w szczególnych zestawieniach odczynników nie podano inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości ch.cz. W przypadku braku odczynników o stopniu czystości ch.cz. dopuszcza się stosowanie odczynników o stopniu czystości cz.d.a. Do sporządzenia roztworów i w przebiegu analizy należy stosować wodę destylowaną.

**1.3.2. Dokładność odważki.** Jeżeli nie podano inaczej, należy ważyć z dokładnością do 0,002 g.

**1.3.3. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Przy przeprowadzaniu analiz metodami fotometrycznymi krzywe wzorcowe należy wykreślić w układzie osi współrzędnych, odkładając na osi odciętych odpow-

wiednie zawartości oznaczonego składnika w gramach, a na osi rzędnych zmierzone ekstynkcje odpowiednich roztworów wzorcowych.

**1.3.4. Wynik.** Za wynik oznaczania danego pierwiastka należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń o rozbieżności nie przekraczającej odchyłek dopuszczalnych dla danej metody.

### 2. METODY OZNACZANIA

#### 2.1. Oznaczanie zawartości niklu

**2.1.1. Zasada oznaczania.** Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym, wydzielenie niklu w postaci trudno rozpuszczalnego kompleksu z dwumetyloglioksymem z roztworu amoniakalnego i wagowe oznaczenie.

#### 2.1.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,18), roztwory 1+1 i 1+10.
- Kwas azotowy (1,4), roztwór 1+1.
- Kwas winowy, roztwór 30-procentowy.
- Amoniak (0,91).
- Dwumetyloglioksym, roztwór 1-procentowy w alkoholu etylowym.

**2.1.3. Wykonanie oznaczania.** Odważkę 0,5 g próbki umieścić w wysokiej zlewce pojemności 250 cm<sup>3</sup>, dodać 30 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego (1+1) i po przykryciu zlewki szkiełkiem zegarkowym ogrzewać aż do chwili zakończenia rozpuszczania. Po ostudzeniu zawartości zlewki rozcieńczyć 100 cm<sup>3</sup> gorącej wody, zagotować, odsączyć ewentualny osad kwasu wolframowego, a sącdek przemyć gorącym roztworem kwasu solnego (1+10). Przesącz rozcieńczyć do objętości 300 ÷ 350 cm<sup>3</sup>, dodać 30 cm<sup>3</sup> kwasu winowego i lekko zalkalizować amoniakiem. Roztwór powinien być przezroczysty. Następnie roztwór lekko zakwasić roztworem kwasu solnego (1+1), ogrzać do temperatury około 50°C i dodać 50 cm<sup>3</sup> roztworu dwumetyloglioksymu. Mieszając dodawać kroplami amoniak aż do uzyskania słabego zapachu tego odczynnika. Roztwór z osadem pozostawić na okres 1 godziny w temperaturze około 60°C. Osad odsączyć przez sącdek średniej gęstości i przemyć ciepłą

Zgłoszona przez Zjednoczenie Górniczo-Hutnicze Metali Nieżelaznych METALE  
Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenie Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych dnia 23 maja 1974 r.  
jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 stycznia 1975 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 27/1974 poz. 85)

wodą aż do usunięcia jonów żelaza. Przemyty osad rozpuścić na sączku gorącym roztworem kwasu solnego (1+1), sączek przemyć na przemian gorącą wodą i gorącym roztworem kwasu solnego (1+10). Roztwór rozcieńczyć wodą do objętości 200 ÷ 400 cm<sup>3</sup>, dodać 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu winowego i powtórzyć wytrącanie niklu w postaci kompleksu z dwumetyloglioksymem. Po ponownym odstaniu osad odsączyć przez wysuszony i zważony tygiel sączący i przemyć kilkakrotnie ciepłą wodą. Tygiel z osadem wysuszyć w temperaturze 120°C do stałej masy i po ostudzeniu w eksykatorze zważyć.

**2.1.4. Obliczanie wyników.** Zawartość niklu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{m_1 \cdot 0,2032 \cdot 100}{m}$$

w którym:

- $m_1$  - masa osadu kompleksu niklu z dwumetyloglioksymem, g,
- $m$  - odważka próbki, g,
- 0,2032 - zawartość Ni w 1 g kompleksu niklu z dwumetyloglioksymem, g.

**2.1.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń** nie powinny przekraczać - przy zawartości niklu

- do 10% - 0,10%
- powyżej 10% - 0,15%

## 2.2. Oznaczanie zawartości chromu

**2.2.1. Zasada oznaczania.** Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów siarkowego i fosforowego, utlenienie chromu trójwartościowego do sześciowartościowego nadsiarczanem amonowym w obecności azotanu srebra, redukcja kwasu chromowego określoną ilością siarczanu żelazawego i odmiareczkowanie nadmiaru soli żelazowych mianowanym roztworem nadmanganianu potasowego.

### 2.2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18), roztwór 1+2.
- b) Mieszanina kwasów do rozpuszczenia: 80 cm<sup>3</sup> kwasu fosforowego (1,7) i 160 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego (1,83) i rozcieńczyć H<sub>2</sub>O do 1000 cm<sup>3</sup>.
- c) Azotan srebra roztwór 1-procentowy.
- d) Szczawian sodowy.
- e) Siarczan żelazawy, roztwór: 30 g siarczanu żelazawego (FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O) rozpuścić w 500 cm<sup>3</sup> wody w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, dodać 50 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego i dopełnić wodą do kreski.
- f) Nadmanganian potasowy, roztwór 0,1 m: 3,16 nadmanganianu potasowego rozpuścić w 600 cm<sup>3</sup> wody w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

Roztwór pozostawić w ciemnym miejscu na okres 10 dni, po czym przesączyć przez azbest do butelki z ciemnego szkła. Miano roztworu nadmanganianu potasowego nastawić w następujący sposób: 0,3351 g szczawianu sodowego, wysuszonego uprzednio w temperaturze 105°C rozpuścić w 400 cm<sup>3</sup> wody, dodać 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego (1+1) i miarecz-

kować na gorąco (70 ÷ 75°C) roztworem nadmanganianu potasowego aż do wystąpienia różowego zabarwienia utrzymującego się co najmniej przez 30 sek.

Miano roztworu nadmanganianu potasowego (K) wyrażone w gramach chromu na 1 cm<sup>3</sup> roztworu obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{0,086685}{V}$$

w którym:

- V - objętość roztworu nadmanganianu potasowego zużytego do zmiareczkowania 0,3351 g szczawianu sodowego, cm<sup>3</sup>,
  - 0,086685 - masa chromu odpowiadająca 0,3351 g szczawianu sodowego, g.
- g) Nadsiarczan amonowy, 20-procentowy.

**2.2.3. Wykonanie oznaczania.** 2 g próbki przy przewidywanej zawartości chromu do 0,5%, a 1 g w przypadku powyżej 0,5% chromu umieścić w kolbie stożkowej o pojemności 750 cm<sup>3</sup> i rozpuścić w 60 cm<sup>2</sup> mieszaniny kwasów, umiarkowanie ogrzewając. Po rozpuszczeniu się próbki roztwór odparowywać i w momencie pojawienia się białych dymów kwasu siarkowego utlenić próbkę kilkoma kroplami kwasu azotowego. Zawartość kolby ogrzewać dalej do usunięcia tlenków azotu, ostudzić, rozcieńczyć wodą do objętości 300 cm<sup>3</sup>, dodać kilka kropel nadmanganianu potasu oraz 2 cm<sup>3</sup> roztworu azotanu srebrnego, a po zagotowaniu 25 cm<sup>3</sup> 20% roztworu nadsiarczanu amonowego. O utlenieniu się chromu świadczy czerwone zabarwienie występujące na skutek utworzonego kwasu nadmanganowego. Po wystąpieniu tego zabarwienia dodać 1 ÷ 2 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+2) i gotować około 10 min. Jeżeli brunatne zabarwienie od nierozpuszczonego dwutlenku manganu nie zniknie po upływie 3 ÷ 4 min. należy dodać jeszcze około 1 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego i przedłużyć gotowanie. Następnie roztwór szybko ochłodzić, rozcieńczyć wodą do objętości 400 cm<sup>3</sup> i dodać biuretą określoną ilość siarczanu żelazawego zależną od zawartości chromu, z nadmiarem około 5 cm<sup>3</sup>. Nadmiar siarczanu żelazawego odmiareczkować roztworem nadmanganianu potasowego do wystąpienia różowego lub różowofioletowego zabarwienia utrzymującego się w ciągu 1 min. Do zmiareczkowania roztworu dodać taką samą ilość roztworu siarczanu żelazawego jaką użyto do redukcji chromu i miareczkować roztworem nadmanganianu potasowego do tego samego zabarwienia. Równocześnie przeprowadzić ślepa próbę z wszystkimi odczynniki i uwzględnić jej wartość w końcowych obliczeniach.

**2.2.4. Obliczanie wyników.** Zawartość chromu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 100}{m}$$

w którym:

- V - objętość roztworu nadmanganianu potasowego

zużytego do zmiareczkowania powtórnie dodanego roztworu siarczanu żelazowego,  $\text{cm}^3$ ,

$V_1$  - objętość roztworu nadmanganianu potasowego użytego do zmiareczkowania nadmiaru siarczanu żelazowego,  $\text{cm}^3$ ,

$K$  - miano roztworu nadmanganianu potasowego wyrażone w gramach chromu na  $1 \text{ cm}^3$  roztworu,

$m$  - odważka próbki, g.

2.2.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać 0,03%.

### 2.3. Oznaczanie zawartości fosforu

2.3.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym i solnym, wytworzenie barwnego kompleksu fosforowanadomolibdenowego, jego ekstrakcja metyloizobutyloketonem i pomiar ekstynkcji roztworu przy długości fali 425 nm.

2.3.2. Aparatura. Fotometr lub spektrofotometr z pełnym wyposażeniem.

#### 2.3.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18),
- b) Kwas azotowy (1,4) i roztwór 1+4.
- c) Molibdenian amonowy, roztwór 15-procentowy.
- d) Metawanadan amonowy, roztwór 0,15-procentowy.
- e) Żelazo metaliczne.
- f) Kwas cytrynowy roztwór 1-procentowy.
- g) Nadmanganian potasowy, roztwór 3-procentowy.
- h) Azotyn sodowy, roztwór 5-procentowy.
- i) Azotan niklawy, roztwór 3-procentowy.
- j) Wzorcowe roztwory fosforu.

Roztwór A: 0,4393 g ortofosforanu jednopotasowego wysuszonego w temperaturze  $105^\circ\text{C}$  rozpuścić w  $100 \text{ cm}^3$  wody w kolbie pomiarowej pojemności  $1000 \text{ cm}^3$ , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.  $1 \text{ cm}^3$  roztworu A zawiera 0,10 mg fosforu.

Roztwór B:  $100 \text{ cm}^3$  roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności  $1000 \text{ cm}^3$ , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.  $1 \text{ cm}^3$  roztworu B zawiera 0,010 mg fosforu.

2.3.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 10 wysokich zlewek pojemności  $150 \text{ cm}^3$  odważyć po 0,5 g żelaza metalicznego, dodać  $5 \text{ cm}^3$  kwasu azotowego (1,4) oraz  $5 \text{ cm}^3$  kwasu solnego. Następnie dodać  $15 \text{ cm}^3$  roztworu azotanu niklawego i po przykryciu zlewki szkiełkiem zegarkowym ogrzewać do chwili zakończenia rozpuszczania. Po rozpuszczeniu dodać kolejno z biurety dokładnie odmierzając: 0; 0,5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 i  $50 \text{ cm}^3$  wzorcowego roztworu fosforu, B), a następnie po  $10 \text{ cm}^3$  kwasu nadchlorowego i ostrożnie odparować do białych par. Odparowywanie kontynuować przez  $5 \div 10$  min aż do osiągnięcia temperatury, przy której pary będą regularnie się skraplać i spływać po ściankach zlewki. Po ochłodzeniu roztworu dodać  $25 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu azotowego (1+4) i gotować przez  $2 \div 3$  min. Następnie dodać  $5 \text{ cm}^3$  roztworu nadmanganianu potasowego, po 2 min gotowania dodać  $10 \text{ cm}^3$  azotynu sodowego i dalej gotować aż do odpędzenia tlenków azotu. Roztwory ochłodzić do temperatury  $20^\circ\text{C}$  i postępować dalej jak w punkcie 2.3.5.

Roztworem odniesienia jest roztwór nie zawierający fosforu.

Na podstawie otrzymanych wartości ekstynkcji wykreślić krzywą wzorcową.

2.3.5. Wykonanie oznaczania. Odważkę 0,5 g próbki umieścić w wysokiej zlewce pojemności  $150 \text{ cm}^3$ , dodać  $5 \text{ cm}^3$  kwasu azotowego (1,4)  $5 \text{ cm}^3$  kwasu solnego i po przykryciu szkiełkiem zegarkowym ogrzewać aż do zakończenia rozpuszczania. Następnie dodać  $10 \text{ cm}^3$  kwasu nadchlorowego i odparować ostrożnie do białych par. Odparowywanie kontynuować aż do osiągnięcia temperatury przy której pary będą regularnie się skraplać i spływać po ściankach zlewki. Po ochłodzeniu roztworu dodać  $25 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu azotowego (1+4) i gotować przez  $2 \div 3$  min. Następnie dodać  $5 \text{ cm}^3$  roztworu nadmanganianu potasowego, po 2 minutach gotowania dodać  $10 \text{ cm}^3$  azotynu sodowego i dalej gotować aż do odpędzenia tlenków azotu. Roztwór ochłodzić do temperatury  $20^\circ\text{C}$ . Następnie, odmierzając dodawane odczynniki za pomocą biurety, dodać  $10 \text{ cm}^3$  roztworu wanadanu amonowego,  $15 \text{ cm}^3$  roztworu molibdenianu amonowego i pozostawić roztwór na 15 min.

Roztwór przenieść do rozdzielacza z podziałką na  $100 \text{ cm}^3$  i uzupełnić wodą do kreski. Następnie dodać  $10 \text{ cm}^3$  kwasu cytrynowego, dobrze wymieszać, dodać w sposób ciągły  $15 \text{ cm}^3$  metyloizobutyloketonu i wstrząsać silnie przez 1 min. Po rozdzieleniu się faz odrzucić fazę wodną, przenieść do drugiego rozdzielacza i ekstrahować ponownie  $10 \text{ cm}^3$  ketonu. Po rozdzieleniu się faz odrzucić fazę wodną, a fazy ketonowe połączyć i przesączyć przez suchy miękki sącdek do suchej zlewki pojemności  $25 \text{ cm}^3$ . Następnie zmierzyć ekstynkcję roztworu w kuwecie odpowiedniej grubości przy długości fali 425 nm. Jako roztwór porównawczy stosować równoległe przygotowany roztwór ślepej próby.

2.3.6. Obliczanie wyników. Zawartość fosforu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b \cdot 100}{m}$$

w którym:

$b$  - zawartość fosforu odczytana z krzywej wzorcowej, g,

$m$  - odważka próbki, g.

2.3.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać - przy zawartości fosforu:

od 0,01 do 0,05% - 0,003%

powyżej 0,05 do 0,10% - 0,005%.

### 2.4. Oznaczanie zawartości krzemu

2.4.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów solnego i azotowego, wytworzenie za pomocą molibdenianu amonowego kompleksu krzemowo-molibdenowego, zredukowanie go kwasem askorbinowym, w obecności kwasu szczawowego, do błękitu molibdenowego i fotometryczny pomiar zabarwionego roztworu przy długości fali 570 nm.

#### 2.4.2. Odczynniki i roztwory

a) Mieszanina kwasów do rozpuszczania: 125 cm<sup>3</sup> kwasu solnego (1,18) 45 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego (1,4) wymieszać i uzupełnić wodą do 1000 cm<sup>3</sup>.

b) Molibdenian amonowy, roztwór 2,5-procentowy.

c) Kwas szczawiowy, roztwór 5-procentowy.

d) Kwas askorbinowy 20%.

e) Żelazo, wolne od krzemu.

f) Wzorcowy roztwór krzemu:

Roztwór A: 0,5351 g utartej krzemionki, uprzednio wyprażonej w temperaturze 1000°C, stopić z 5g węglanu sodowego. Następnie wyługować w 100 cm<sup>3</sup> wody i przesączyć przez sączek z miazgą do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm<sup>3</sup>. Sączek przemyć 1-procentowym roztworem węglanu sodowego, a roztwór w kolbie rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> roztworu A zawiera 0,00025 g krzemu.

Roztwór B: 100 cm<sup>3</sup> roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> roztworu B zawiera 0,000025 g krzemu.

2.4.3. Aparatura. Fotometr lub spektrofotometr z pełnym wyposażeniem.

2.4.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. W 8 kolbach pomiarowych pojemności 250 cm<sup>3</sup> rozpuścić po 0,25 g żelaza w 50 ml mieszaniny kwasów. Po rozpuszczeniu odmierzyć z biurety 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70 cm<sup>3</sup> roztworu B krzemu. Gotować w celu wydzielenia tlenków azotu, następnie ostudzić i rozcieńczyć wodą do kreski. Z przygotowanych roztworów odmierzyć pipetą porcje po 20 cm<sup>3</sup> do kolb pomiarowych pojemności 50 cm<sup>3</sup> i dalej postępować aż do wykonania pomiaru ekstynkcji włącznie, wg 2.4.5.

Na podstawie uzyskanych wartości ekstynkcji wykreślić krzywą wzorcową.

2.4.5. Wykonanie oznaczenia. Odważkę 0,25 g próbki umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 250 cm<sup>3</sup>, dodać 50 cm<sup>3</sup> mieszaniny kwasów i rozpuszczać powoli, ogrzewając do temperatury nie wyższej jak 90°C. Utrzymać w tej temperaturze 2 min od czasu do czasu mieszając w celu wydzielenia się tlenków azotu, następnie ostudzić i rozcieńczyć wodą do kreski. W przypadku otrzymania mętnego roztworu należy go przesączyć przez średni sączek z miazgą.

Z przygotowanego roztworu próbki odmierzyć pipetą 2 porcje po 20 cm<sup>3</sup> do kolb pomiarowych pojemności 50 cm<sup>3</sup>. Do pierwszej kolby dodać 10 cm<sup>3</sup> roztworu molibdenianu amonowego, zamieszać, pozostawić na okres 10 min, następnie dodać 10 cm<sup>3</sup> kwasu szczawiowego, zamieszać, dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu askorbinowego, rozcieńczyć wodą do kreski i dobrze wymieszać. Do roztworu w drugiej kolbie, stanowiącego roztwór porównawczy, dodać 10 cm<sup>3</sup> kwasu szczawiowego, 10 cm<sup>3</sup> roztworu molibdenianu amonowego, 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu askorbinowego 20% i rozcieńczyć wodą do kreski.

Po upływie 10 min zmierzyć, przy użyciu lampy

wolframowej lub rtęciowej ekstynkcyjną zabarwionego roztworu w kuwecie odpowiedniej grubości przy długości fali około 570 nm w odniesieniu do roztworu porównawczego.

2.4.6. Obliczanie wyników. Zawartość krzemu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b \cdot 100}{m}$$

w którym:

b - zawartość krzemu odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m - odważka próbki, g.

2.4.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać - przy zawartości krzemu:

do 0,10% - 0,015%

powyżej 0,10 do 0,20% - 0,020%,

powyżej 0,20 do 0,50% - 0,030%.

#### 2.5. Oznaczanie zawartości wolframu

2.5.1. Zasada oznaczania. Dopuszczenie próbki w mieszaninie kwasu siarkowego i fosforowego, wytworzenie barwnego związku wolframu z rodankiem potasowym w obecności chlorku cynawego. Pomiar ekstynkcji przy długości fali 425 nm.

2.5.2. Aparatura. Fotometr z pełnym wyposażeniem.

#### 2.5.3. Odczynniki i roztwory

a) Mieszanina kwasów do rozpuszczania: do 500 cm<sup>3</sup> wody dodać 150 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego (1,83) i 165 cm<sup>3</sup> kwasu fosforowego (1,7), a po ostudzeniu rozcieńczyć wodą do 1000 cm<sup>3</sup>.

b) Kwas azotowy (1,4).

c) Rodanek potasowy, roztwór 75 g rodanku potasowego (KCNS) rozpuścić w 1000 cm<sup>3</sup> wody.

d) Chlorek cynawy, roztwór: 90 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O rozpuścić w kwasie solnym (1,18), a następnie rozcieńczyć tym samym kwasem do objętości 1000 cm<sup>3</sup>.

e) Wzorcowy roztwór wolframu: 1,794 g Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O rozpuścić w wodzie i rozcieńczyć wodą w kolbie pomiarowej do objętości 1000 cm<sup>3</sup>. 1 cm<sup>3</sup> roztworu zawiera 0,001 g wolframu.

2.5.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 10 zlewek pojemności 150 cm<sup>3</sup> odmierzyć kolejno z biurety: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 i 10 cm<sup>3</sup> wzorcowego roztworu wolframu, dodać po 40 cm<sup>3</sup> mieszaniny kwasów i parować do wydzielenia się par bezwodnika kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu przelać roztwory do kolb pomiarowych pojemności 100 cm<sup>3</sup>, rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać. Dalej postępować wg 2.7.5.

Na podstawie otrzymanych wartości ekstynkcji wykreślić krzywą wzorcową.

2.5.5. Wykonanie oznaczenia. 1 g próbki odważyć do zlewki pojemności 150 cm<sup>3</sup>, dodać 40 cm<sup>3</sup> mieszaniny kwasów do rozpuszczenia, przykryć szkiełkiem zegarowym i ogrzewać do całkowitego rozpuszczenia się próbki. Otrzymany roztwór odparować do

objętości około 20 cm<sup>3</sup> i utlenić 1 ÷ 3 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego. Następnie ogrzewać do wydzielania się par bezwodnika kwasu siarkowego, ochłodzić, spłukać szkiełko zegarowe i ścianki zlewki wodą i ponownie ogrzewać do ukazania się par kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu roztwór przelać do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>, rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać. Następnie odmierzyć po 10 cm<sup>3</sup> otrzymanego roztworu do dwóch kolb pomiarowych pojemności 50 cm<sup>3</sup>. Do jednej z nich dodać 30 cm<sup>3</sup> zimnego (około 15°C) roztworu chlorku cynawego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Stanowi to roztwór porównawczy. Do drugiej kolby dodać 30 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku cynawego, ogrzać do wrzenia przez około 3 min, usunąć z płyty grzejnej i po upływie 2 min ochłodzić do temperatury 15°C. Zawartość kolby uzupełnić do kreski zimnym roztworem rodanku potasowego i dokładnie wymieszać. Po upływie 15 ÷ 17 min przelać część roztworu do kufy odpowiedniej grubości i zmierzyć ekstynkcję zabarwionego roztworu przy długości fali 425 nm w odniesieniu do roztworu porównawczego.

2.5.6. Obliczanie wyników. Zawartość wolframu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b \cdot 100}{m}$$

w którym:

- b - zawartość wolframu odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- m - odważka próbki.

2.5.7. Dopuszczalne różnice między wycinkami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać - przy zawartości niklu:

- od 0,05 do 0,20% - 0,01%,
- powyżej 0,20 do 0,50% - 0,02%,
- powyżej 0,50 do 1,00% - 0,03%.

## 2.6. Oznaczanie zawartości siarki

2.6.1. Zasada oznaczania. Spalenie próbki w strumieniu tlenu, w temperaturze 1350 ÷ 1400°C. Absorpcja powstałego podczas reakcji spalania dwutlenku siarki w roztworze siarczanu potasowego i wody utlenionej i miareczkowanie próbki roztworem czteroboranu sodowego.

2.6.2. Aparatura. Zgodnie z normą PN-71/H-04041.

### 2.6.3. Odczynniki i roztwory

a) Roztwór absorpcyjny: 5 g siarczanu potasowego rozpuścić w 200 cm<sup>3</sup> wody uprzednio przegotowanej, dodać 200 cm<sup>3</sup> roztworu nadtlenu wodoru i rozcieńczyć do objętości 3000 cm<sup>3</sup> wodą uprzednio przegotowaną.

b) Mieszanina wskaźników: 0,3 g dokładnie roz-tartej czerwieni metylowej rozpuścić mieszając i ogrzewając w 1000 cm<sup>3</sup> alkoholu metylowego lub etylowego i zmieszać z roztworem błękitu metylowego (0,15 g błękitu metylowego w 150 cm<sup>3</sup> wody).

c) Czteroboran sodowy dziesięciowodny, roztwór mianowany: 1,1894 g czteroboranu sodowego rozpuść-

cić w przegotowanej wodzie i rozcieńczyć do objętości 2000 cm<sup>3</sup>. 1 cm<sup>3</sup> roztworu odpowiada około 0,00005 g S.

Miano roztworu czteroboranu sodowego w gramach siarki w 1 cm<sup>3</sup> roztworu nastawić na czterech próbkach wzorcowych o różnych znanych zawartościach siarki, wykonując oznaczanie wg 2.6.5.

d) Topnik - miedź sproszkowana: przed zastosowaniem topnik należy sprawdzić na zanieczyszczenia siarką przeprowadzając go przez cały tok analizy.

e) Tlen TI wg PN-70/C-84910.

2.6.4. Przygotowanie aparatury. Piec ogrzać do temperatury 1350 ÷ 1400°C, otworzyć butlę z tlenem, wyregulować przepływ tlenu na około 2000 cm<sup>3</sup>/min. Do naczynia absorpcyjnego wlać około 50 cm<sup>3</sup> roztworu absorpcyjnego i 6 kropli mieszaniny wskaźników. Roztwór zobojętnić kilkoma kroplami roztworu czteroboranu sodowego do zmiany zabarwienia na jasno zielone.

W czasie zobojętniania przepuszczać przez roztwór absorpcyjny strumień tlenu z pieca. W celu sprawdzenia szczelności aparatury i warunków spalania przed wykonaniem oznaczania spalić próbkę wzorcową o znanej zawartości siarki.

2.6.5. Wykonanie oznaczania. Odważkę 0,5 g próbki umieścić w porcelanowej łódeczce. Łódeczkę z próbką wprowadzić do środkowej części pieca. Próbkę ogrzewać bez dopływu tlenu w temperaturze spalania przez okres 0,5 ÷ 1 min, a następnie spalić przepuszczając przez rurę strumień osuszonego tlenu. Oczyszczony gaz wychodzący z rury do spalań wprowadzić do naczynka absorpcyjnego w którym uprzednio przygotowano roztwór absorpcyjny. Po upływie trzech minut od rozpoczęcia spalania miareczkować powstały w naczynku absorpcyjnym kwas siarkowy roztworem czteroboranu sodowego do powstania jasno zielonego zabarwienia. Otworzyć rurę do spalań i stalowym haczykiem wyjąć łódeczkę.

W celu sprawdzenia zawartości siarki w materiałach ceramicznych i topniku wykonać ślepe próbki spalając sam topnik.

2.6.6. Obliczanie wyników. Zawartość siarki (X) w procentach obliczyć ze wzoru

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K}{m} \cdot 100$$

w którym:

- V - objętość roztworu czteroboranu sodowego zużytego do miareczkowania badanej próbki, cm<sup>3</sup>,
- V<sub>1</sub> - objętość roztworu czteroboranu sodowego zużytego do miareczkowania roztworu otrzymanego przy ślepej próbie, cm<sup>3</sup>,
- K - miano roztworu czteroboranu sodowego wyrażone w gramach siarki na 1 cm<sup>3</sup>,
- m - odważki próbki, g.

2.6.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać - przy

zawartości siarki

od 0,01 do 0,05% - 0,003%,

powyżej 0,05% - 0,008%.

## 2.7. Oznaczanie całkowitej zawartości węgla

**2.7.1. Zasada oznaczania.** Spalenie próbki w strumieniu tlenu i pomiar powstałego dwutlenku węgla metodą objętościową.

**2.7.2. Aparatura** zgodnie z normą PN-71/H-04040.

### 2.7.3. Odczynniki i roztwory

a) Tlen TI wg PN-70/C-84910.

b) Roztwór do napełniania naczynia do pochłaniania dwutlenku węgla 16 oraz do napełniania płuczki 3 : 400 g KOH rozpuścić w 1000 cm<sup>3</sup> wody.

c) Roztwór do napełniania naczynia poziomego: 200 g chlorku sodowego rozpuścić w 1000 cm<sup>3</sup> wody i dodać 1 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego oraz 2 cm<sup>3</sup> 0,1% roztworu czerwieni metylowej.

d) Roztwór kwasu chromowego do absorpcji tlenków siarki: 36 g CrO<sub>3</sub> rozpuścić w 120 cm<sup>3</sup> wody i dodać 600 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego (1,83).

e) Dodatki do spalania: miedź elektrolityczna sproszkowana. Zawartość węgla w miedzi winna się mieścić w granicach dopuszczalnego błędu.

**2.7.4. Wykonanie oznaczania.** Przy przewidywanej zawartości węgla 1,0% odważyć próbkę 1 g oraz 0,5 g dodatku do spalania. Przed rozpoczęciem spalania ustalić temperaturę pieca w granicach 1200 ÷ 1350°C przepuszczając równocześnie w ciągu 2 min strumień tlenu. Aparat sprawdzić na szczelność, a następnie w celu skontrolowania działania aparatury oznaczyć zawartość węgla w próbce wzorcowej.

Biureta pomiarowa 12 powinna być całkowicie napełniona cieczą, a kurki 11 i 15 ustawione w takim położeniu, aby oddzielały biuretę od naczynia 16. Łódeczkę z odważoną próbką wsunąć za pomocą haczyka do środkowej najbardziej rozgrzanej części rury i natychmiast zatkać korkiem gumowym z rurką doprowadzającą tlen. Po upływie 30 s od chwili wsunięcia próbki do rury, przekręcić kurek 11 w celu połączenia biurety z piecem i przepuszczać strumień tlenu z taką szybkością, aby w początkowej fazie spalania poziom cieczy nie opadał, a po ukończeniu spalania opadał wolno.

Z chwilą gdy ciecz w biurecie osiągnie poziom około 5 cm od miejsca łączenia się zwężonej części biurety pomiarowej ze szklanym płaszczem biurety, wyłączyć dopływ tlenu przez zamknięcie kurka przy zaworze redukcyjnym oraz kurka dwudrogowego 11. Z rury do spalania wyjąć korek, wyciągnąć łódeczkę i po ochłodzeniu obejrzeć czy próbka całkowicie się spaliła (równomierne rozlanie próbki). W przypadku niecałkowitego spalania się próbki analizę powtórzyć. Przy ustalaniu poziomu cieczy w biurecie należy odczekać około 20 - 30 s, a następnie zrównać poziom cieczy w naczyniu pozi-

omym i biurecie i zanotować poziom na podziałce biurety w przypadku podziałki stałej, natomiast w przypadku podziałki ruchomej ustawić ją na punkt zerowy. Następnie połączyć biuretę pomiarową z naczyniem 16 przez przekręcenie kurka 15 i przeprowadzić do niego mieszaninę gazów przez podniesienie naczynia poziomego 13. Czynność tę powtórzyć co najmniej trzykrotnie.

Po absorpcji dwutlenku węgla wprowadzić gaz do biurety przez opuszczenie naczynia poziomego i zamknąć za pomocą kurka 15 połączenie biurety z naczyniem pochłaniającym. Zrównać poziom cieczy w biurecie i naczyniu poziomym i odczytać procentową zawartość węgla. Przez połączenie kurka 11 z atmosferą i podniesienie naczynia poziomego odprowadzić pozostały w biurecie gaz na zewnątrz aparatu. Otrzymaną wartość przeliczyć stosując poprawkę na ciśnienie i temperaturę przy zastosowaniu biurety wycechowanej w temperaturze 20°C (tabela poprawek - załącznik do PN-66/H-04010).

Równoległe z oznaczaniem węgla w próbce wykonać ślepe próbę.

**2.7.5. Obliczanie wyników.** Zawartość węgla (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot b}{m} \cdot 100$$

w którym:

V - różnica objętości gazu przed i po absorpcji dwutlenku węgla przy spalaniu próbki badanej,

V<sub>1</sub> - różnica objętości gazu przed i po absorpcji dwutlenku węgla przy określaniu ślepej próby,

m - odważka próbki, g,

b - poprawka na ciśnienie i temperaturę odczytana z tablicy, wybór tablicy uzależnić od temperatury i ciśnienia, na które aparat został skalibrowany.

Poprawkę tę można również obliczyć wg następującego wzoru

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

w którym:

T<sub>1</sub> - temperatura, z której wykalibrowano biuretę pomiarową w skali bezwzględnej,

T<sub>2</sub> - temperatura gazu w czasie pomiaru w skali bezwzględnej,

H - stan barometru w mm słupa rtęci z uwzględnieniem poprawki na temperaturę,

P<sub>T<sub>1</sub></sub> - prężność pary nasyconej w temperaturze T<sub>1</sub>,

P<sub>T<sub>2</sub></sub> - prężność pary nasyconej w temperaturze T<sub>2</sub>.

**2.7.6. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń** nie powinna przekraczać przy zawartości węgla 0,1 do 1,0% - 0,02%.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Zjednoczenie Górniczo-Hutnicze Metali Nieżelaznych METALE, Katowice.

2. Normy związane

PN-70/C-84910 Tlen sprężony

PN-71/H-04040 Analiza chemiczna metali. Aparatura do oznaczania zawartości węgla metodą objętościową

PN-71/H-04041 Analiza chemiczna metali. Aparatura do oznaczania zawartości siarki metodą miareczkową

BN-66/0635-01 Żelazonikiel rafinowany

3. Autor projektu normy - Tadeusz Hendrychowski - Zakłady Górniczo-Hutnicze SZKLARY.