

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-82/0602-51
	Analiza spektralna żelazostopów	-
	RENTGENOFLUORESCENCYJNA METODA OZNACZANIA MOLIBDENU I KRZEMU W ŻELAZOMOLIBDENIE	Grupa kat. 0319

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest rentgenofluorescencyjna metoda oznaczenia molibdenu w żelazomolibdenie.

Uwzględniono dwa warianty przygotowywania próbek do analizy, tj.

- 1/ "stapianie mokre" - czyli stapianie próbek żelazomolibdenu uprzednio rozpuszczonych w kwasie i wysuszonych oraz
- 2/ "stapianie suche" - czyli bezpośrednie stapianie próbki żelazomolibdenu w odpowiednio dobranym topniku.

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 produkcji w zakresach zawartości, podanych w poniższej tabeli:

Pierwiastek	Zakres zawartości, %
molibden	60 ± 75
krzem	0,2 ± 2,5

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczenia - spektrometr. Analizę wykonuje się przy użyciu wielokanałowego lub sekwencyjnego próżniowego spektrometru rentgenowskiego, wyposażonego w monochromatory z kryształami powodującymi dyfrakcję charakterystycznego promieniowania próbki. Fluorescencyjne promieniowanie rentgenowskie oznaczanych pierwiastków w próbce żelazostopu wzbudzone jest za pomocą promieniowania rentgenowskiego, emitowanego przez lampę rentgenową o odpowiedniej anodzie /np. Rh, Au, W, Cr/.

Do pomiaru natężenia linii analitycznych stosuje się liczniki proporcjonalne i scyntylacyjne z układami do analizy wysokości impulsów.

Elektroniczny układ pomiarowy zlicza poszczególne impulsy lub integruje je w układzie całkującym. Wyniki pomiarów odczytywane są kolejno dla poszczególnych pierwiastków, wyświetlane i zapisywane automatycznie na drukarce. Wartości pomiarowe, mV 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 poszczególnych pierwiastków, albo służą do odczytywania zawartości procentowej z wykresu analitycznego.

2.2. Urządzenia i naczynia pomocnicze

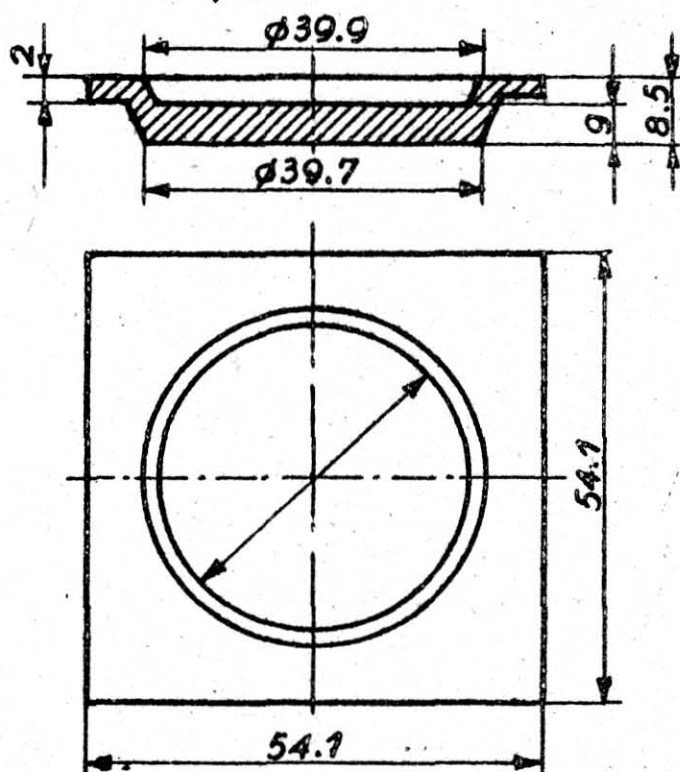
2.2.1. Piec silitowy. Próbki żelazomolibdenu stapia się w piecu silitowym. Wymagany zakres zmienności temperatury pieca wynosi od 900 do 1200°C.

Instytut Metalurgii Żelaza

Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metalurgii Żelaza zarządzeniem nr 14/82 z dnia 30.12.1982 r. jako norma obowiązująca od dnia 1.01.1984 r.

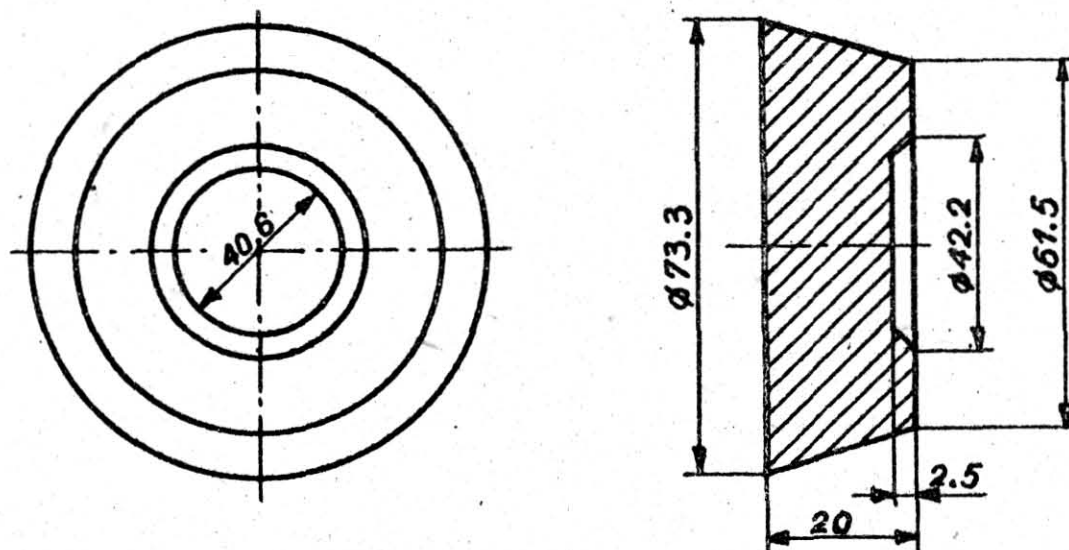
2.2.2. Naczynia platynowe i podstawa szamotowa. Do stapiania próbek żelazomolibdenu i odlewania "pereł" stosować należy tygle, przykrywkę i foremki wykonane ze stopu 95 % Pt + 5 % Au lub 95 % Pt + 3 % Au + 2 % Rh. Należy używać tygli o pojemności 70 - 100 cm³ - w pierwszym wariantcie przygotowywania próbek i o pojemności 50 cm³ - w drugim wariantcie /1.1./.

Zalecony typ foremki przedstawiono na rys. 1.



Rys.1 Foremka 95 % Pt + 5 % Au

Stosowaną przy odlewaniu pereł podstawkę szamotową przedstawiono na rys. 2.



Rys.2 Podstawa szamotowa

2.3. Odczynniki

- Kwas azotowy 1,10, roztwór 1+3.
- Kwas solny 1,18, roztwór 1+1.
- Bezwodnik kwasu botowego, cz.d.a.
- Węglan sodowo-potasowy, cz.d.a.
- Azotan sodowy, cz.d.a.
- Nadtlenek barowy, cz.d.a. lub tlenek lantanowy cz.d.a.
- Jodek potasowy, cz.d.a.
- Topnik o składzie /proporcje na 10 g/ wg ISO/TC 132/SC 2, dokument N231E; węglan wapniowy, cz.d.a. /1,0000 g/; węglan sodowy, cz.d.a. /1,0000 g/; czteroboran sodowy, bezwodny, cz.d.a. /3,600 g/; węglan litowy, bezwodny, cz.d.a. /1,760 g/; czteroboran litowy, bezwodny, cz.d.a. /1,840 g/; tlenek lantanowy, cz.d.a. /0,800 g/.

2.4. Przygotowanie próbek żelazomolibdenu do analizy

2.4.1. Przygotowanie próbek żelazomolibdenu przez stapianie materiału uprzednio rozpuszczonego w kwasie i wysuszonego. Do tygla platynowego o pojemności 70-100 cm³ wprowadzić 0,5 g próbki /odważone z dokładnością $\pm 0,0002$ g/ o średnicy ziarna poniżej 150 μ m, a następnie kroplami dodać 7 cm³ roztworu kwasu azotowego. Ze względu na burzliwy przebieg procesu rozpuszczania, należy prowadzić go w tyglu przykrytym przykrywką platynową lub szkiełkiem zegarkowym. Po zakończeniu reakcji rozpuszczania i całkowitym wytrąceniu tlenku molibdenu, spłukać ścianki tygla i przykrywkę wodą destylowaną, umieścić tygiel w łaźni piaskowej lub na płytce elektrycznej zabezpieczonej grubą warstwą azbestu, odparować próbkę do sucha. Odparowanie próbki ze względu na wytrącony tlenek molibdenu prowadzić bardzo powoli.

Do tygla zawierającego próbkę wprowadzić kolejno /rozprowadzając warstwami/ - 3 g węglanu sodowopotasowego / $\pm 0,001$ g, 0,5 g azotanu sodowego/ $\pm 0,0002$ g, 1 g nadtlenu baru /lub tlenku lantanu/ / $\pm 0,0002$ g, 0,05 g jodku potasowego / $\pm 0,0001$ g i 5 g bezwodnika kwasu borowego/ $\pm 0,001$ g.

Stapianie prowadzić etapami:

E t a p I - 10 min. nad palnikiem Meckera w małym płomieniu /600°C ± 50 °C/ i 15 min. nad palnikiem Meckera w zwiększonym /nie pełnym/ płomieniu /ok. 900°C ± 50 °C/.

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

Podczas II etapu, po 5 i 10 min. stapiania, wyjąć tygiel z pieca i jego zawartość wymieszać przez zawirowanie.

Stopiony materiał odlewać do umieszczonej na szamotowej podstawce foremki platynowej, 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 gotową "perłę" wyjąć z foremki.

Uwaga:

Prowadzenie stapiania w taki sposób jest konieczne ze względu na kolejność procesów zachodzących w miarę podwyższania temperatury, tj. neutralizację środowiska reakcji, utlenianie i stapianie, co zapewnia między innymi możliwość wykorzystania do tego celu tygli platynowych bez narażenia ich na zniszczenie.

2.4.2. Przygotowanie próbek żelazomolibdenu przez bezpośrednie stapianie próbki. Do tygla platynowego o pojemności 50 cm³ wprowadzić 10 g topnika o składzie podanym w 2.3.h i 0,5 g próbki żelazomolibdenu / $\pm 0,0002$ g/ o średnicy ziarna poniżej 100 μ m. Zawartość tygla dokładnie wymieszać za pomocą małego mieszadełka platynowego lub łyżeczki /8 min./ albo w młynku kulkowym /5 min./.

Stapianie prowadzić w dwóch etapach:

E t a p I - 10 min. nad palnikiem Meckera lub w piecu silitowym w temperaturze 900°C /utlenianie i rozpuszczenie topnika i części próbki/

E t a p II - 15 min. w piecu silitowym w temperaturze 1200°C /końcowa faza rozpuszczania próbki w topniku/. Po 5 i 10 min. stapiania wyjąć tygiel z pieca i jego zawartość wymieszać przez zawirowanie.

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

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

2.5. Wykonanie oznaczeń

2.5.1. Warunki pomiarowe. Parametry pracy spektrometru rentgenowskiego ustalić zgodnie z zaleceniami instrukcji obsługi posiadanego typu przyrządu. Parametry podane w tabl. 1 mają charakter orientacyjny i dotyczą spektrometru sekwencyjnego typu PW-1450 AHP firmy Philips, wyposażonego w lampę chromową. Z uwagi na to, że wyniki pomiarów - jak stwierdzono - nie zależą w sposób krytyczny od napięcia i prądu lampy rentgenowskiej spektrometru, pomiary mogą być wykonane przy użyciu innych typów spektrometrów bez zmiany lub z niewielką korektą warunków pracy.

Tablica 1

Warunki pomiarowe analizy rentgenofluorescencyjnej.
Spektrometr sekwencyjny - typ PW 1450 AHP, firma
Philips; anoda - Cr; kolimator - 550 μm .

Pierwiastek	Kat 2θ	Kryształ	Detektor	Generator		Czas pomiaru s	Dyskryminator wysokości impulsów: próg dolny / górny
				kV	mA		
Mo	20,34	LIF 200	Sc	40	30	10	120 - 450
Si	109,21	PE	FI	50	40	40	200 - 700

* Wartości progów podane w skali od 0 do 1000 jednostek /nastawianych na dziesięcioobrotowym potencjometrze/.
Skala 1000 działek odpowiada zakresom od 0,3 do 10 V.

2.5.2. Wzorce podstawowe - serie wzorców /przynajmniej 5/, o stopniowanej zawartości oznaczanych pierwiastków w żelazomolibdenie. Z uwagi na trudności przy zdobywaniu pełnych serii wzorców, dopuszcza się użycie - jako wzorców - próbek, powstałych na drodze wagowego określenia wzajemnego stosunku wzorców naturalnych w takim układzie, by uzyskać niezbędną ilość punktów do wykreślenia krzywej wzorcowej. Wzorce podstawowe służą do cechowania aparatury i ustalenia przebiegu podstawowych wykresów analitycznych. Przygotowanie próbek wzorców przebiega wg 2.4.1. lub 2.4.2. w zależności od wyboru techniki przygotowywania próbek. Czas przechowywania w eksykatorze sporządzonych "pereł" nie powinien być dłuższy niż cztery tygodnie.

2.5.4. Podstawowy wykres analityczny. Dla każdego wzorca podstawowego /wykonanego podwójnie/, należy trzykrotnie wykonać pomiary natężenia promieniowania charakterystycznego oznaczanych pierwiastków, a następnie po uśrednieniu wyników sporządzić wykresy analityczne. Wykresy należy wykonać, wykorzystując równanie regresji liniowej, opierając się na znajomości składu chemicznego wzorców podstawowych i uśrednionych wartościach wskaźników przyrządu.

Równanie regresji liniowej ma postać:

$$Y = a \cdot X + b$$

gdzie: Y - zawartość procentowa oznaczanego pierwiastka

X - wskaźnik spektrometru: mV lub liczba zliczeń impulsów - N

a - współczynnik regresji

b - wartość określająca przecięcie prostej równania regresji z osią współrzędnych Y

Wartości współczynników a i b występujących w powyższym równaniu oznaczają się następująco:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{\sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^m y_i - \sum_{i=1}^m x_i}{m}$$

gdzie: m - liczba użytych wzorców żelazomolibdeniu;

x_i - wynik pomiaru natężenia promieniowania charakterystycznego określonego pierwiastka w i-tym wzorcu żelazomolibdeniu;

y_i - zawartość procentowa pierwiastka w i-tym wzorcu żelazomolibdeniu.

Uwaga: Stwierdzono, że stosowanie regresji wielokrotnej nie jest konieczne.

2.5.5. Korekcja wykresów analitycznych. Pomiaru "kontrolnych" próbek wzorców podstawowych /względnie "próbek korekcyjnych"/ należy wykonywać w określonym czasie wg posiadanego doświadczenia, jednak nie rzadziej niż co 4 h. Jeśli wartość średnia otrzymanych wyników różni się mniej niż o jedno odchylenie standardowe od wartości początkowej, potrzeba korekty nie zachodzi. W innych przypadkach należy wprowadzić korektę wykresu wzorcowego.

2.6. Wykonanie analizy. Dla każdego rodzaju żelazomolibdeny o nieznanym składzie chemicznym, należy wykonać po dwie próbki do analizy wg 2.4.1. lub 2.4.2. /próbki z równoległych odważek/. Ponieważ oba podane warianty przygotowywania próbek są równorzędne w zakresie dokładności uzyskiwanych wyników oznaczeń, wybór sposobu przygotowywania próbek zależy tylko od posiadanych odczynników i od wymaganego czasu analizy. Pomiaru natężenia promieniowania należy wykonać na liniach $K\alpha$, stosując parametry podane w 2.5.1. lub wg instrukcji innego typu spektrometru.

2.7. Obliczanie wyników. Zawartości procentowe oznaczanych pierwiastków oblicza się jednym z poniższych sposobów:

a/ Uśrednione wyniki z co najmniej trzech pomiarów dla każdego oznaczanego pierwiastka w próbce należy wstawić do równania wg 2.5.4. i obliczyć stężenie 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. Dopuszczalne różnice pomiędzy równoległymi oznaczeniami nie mogą przekroczyć wartości podanej w tabl. 2.

Tablica 2

Pierwiastek	Zawartość procentowa %	Dopuszczalna różnica między równoległymi oznaczeniami [% abs.]
Mo	60 do 65	0,18
	pow. 65 do 70	0,20
	pow. 70 do 75	0,25
	pow. 75	0,30
Si	0,2 do 0,5	0,0130
	pow. 0,5 do 1,0	0,0175
	pow. 1,0 do 2,0	0,0250
	pow. 2,0 do 2,5	0,0400
	pow. 2,5	0,0475

Przytoczone wartości różnic obliczono przy zastosowaniu odpowiednich równań przy założeniu:

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

c - stężenie oznaczanego pierwiastka, odpowiadające dopuszczalnej różnicy między równoległymi oznaczeniami.

σ - odchylenie standardowe.

K O N I E C

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

2. Literatura

- ISO, Dokument ISO/TC 132/SC2 N 231E, Analysis of Ferroalloys and Ferrosilico-Alloys by X-Ray Fluorescence, 1980 r.
- Handbuch für des Eisenhütten. laboratorium, Band 4, Schiedsanalysen, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, 1955.

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