

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	NORMA BRANŻOWA	BN-80/0602-48
	Analiza spektralna rud żelaza ich koncentratów, spieków i grudek. Rentgenofluorescencyjna metoda oznaczania Fe, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO i MnO	
		Gr.kat. 0139

## 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest rentgenofluorescencyjna metoda oznaczania Fe, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO i MnO w rudach żelaza przy wykorzystaniu wzorców naturalnych rud żelaza lub próbek syntetycznych jako wzorców spektralnych.

**1.2. Zakres stosowania normy.** Normę stosuje się wspólnie z instrukcją obsługi i wytycznymi analitycznymi określonego spektrometru rentgenowskiego do analiz próbek rud żelaza, koncentratów, spieków i grudek o składach chemicznych zawartych w następujących zakresach.

Pierwiastek /związek chemiczny/	Zakres zawartości %
Fe	40 - 80
SiO <sub>2</sub>	0,2 - 25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 - 10
CaO	0,2 - 10
MgO	0,2 - 10
MnO	0,2 - 3

## 2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

### 2.1. Przygotowanie próbek do analizy

**2.1.1. Przygotowanie próbek do analizy drogą odlania płynnego stopu do foremek platynowych.** Próbki rud żelaza o masie 0,75 g poddane są prażeniu w temperaturze 1050°C do stałej masy. Zależnie od masy próbki odważyć należy odpowiednią ilość czteroboranu sodowego /Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/, tak aby suma jego masy i masy próbki wynosiła 8,25 g, po czym dodać do tego 0,75 g azotanu potasowego /KNO<sub>3</sub>/. Otrzymaną trójskładnikową mieszaninę należy następnie ujednorodnić mieszając ręcznie przy pomocy łyżki niklowej. Zaleca się następującą kolejność czynności: prażenie rudy w tyglu platynowym a następnie dodawanie do niego odpowiednich ilości KNO<sub>3</sub> i Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Stapianie uzyskanej mieszaniny odbywa się w trzech etapach.

W pierwszym tyglu wraz z zawartością włożyć do rozgrzanego do temperatury 1100°C pieca silitowego na 5 min. Po upływie tego czasu tygiel wyjąć szcypcami, a jego zawartość wymieszać ręcznie przez zawirowanie, po czym ponownie włożyć do pieca na następne 5 min. Po wyjęciu tygla jeszcze raz wymieszać jego zawartość przez zawirowanie lub przelać płynny stop do drugiego pustego, nagrzanego tygla platynowego, a następnie włożyć do pieca na dalsze 5 min. W tym ostatnim etapie stapiania do pieca włożyć należy ponadto foremkę platynową umieszczoną na podstawie szamotowej. Po upływie tych ostatnich 5 min wyjąć naj-

Instytut Metalurgii Żelaza

Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metalurgii Żelaza zarządzeniem Nr 5/81 z dnia 25.03.1981 r. jako norma obowiązująca od dnia 1.07.1981 r.

**3.2.4. Blacha niklowa lub aluminiowa o wymiarach co najmniej 100 mm x 100 mm.** Druga metoda nie wymaga użycia foremek platynowych. Uzyskany stop wylewa się z tygla platynowego na blachę niklową lub aluminiową. Otrzymaną próbkę po ochłodzeniu i zestaleniu rozdrabnia się i prasuje w pastylkę.

**3.2.5. Młynek pierścieniowy.** Próbki otrzymane po zastygnięciu płynnego stopu wylanego na blachę niklową lub aluminiową rozdrabnia się w młynku pierścieniowym.

**3.2.6. Prasa hydrauliczna wraz z matrycą do formowanie próbek.** Sproszkowana próbka przygotowana jest do pomiaru przez prasowanie przy użyciu prasy hydraulicznej dającej nacisk co najmniej 200 atm/cm<sup>2</sup>.

### **3.3. Odczynniki i materiał wzorcowy**

**3.3.1. Materiał wzorcowy.** Próbki rud żelaza o stopniowanym i atestowanym składzie chemicznym służą do wykonania podstawowych wzorców spektralnych wykorzystywanych w analizie rud o nieznanym składzie. Składem chemicznym próbki te powinny objąć programowy zakres analizowanych rud. Zaleca się używanie wzorców rud żelaza produkcji IMŻ, BCS /Wielka Brytania/ lub innych tej samej klasy.

#### **3.3.2. Odczynniki**

- 7,5 g odwodnionego czteroboranu sodowego<sup>1/</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> w stopniu czystości cz.d.a.
- 0,75 g azotanu sodowego KNO<sub>3</sub> suszonego uprzednio w temperaturze 105°C przez 1 h
- kwas solny /1:1/

### **3.4. Wykonanie oznaczania**

**3.4.1. Warunki oznaczania.** Parametry przyrządów spektrometrów rentgenowskich ustalić zgodnie z zaleceniami instrukcji obsługi tych przyrządów. Podane w tablicy 3 parametry mają charakter orientacyjny i dotyczą spektrometru sekwencyjnego Philipsa PW 1450 AHP.

**Tablica 1**

Składniki syntetycznych wzorców rud żelaza

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> g	SiO <sub>2</sub> g	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> g	CaCO <sub>3</sub> g	MgO g	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> g
0,41	0,30	0,12	0,0286	0,008	-
0,53	0,26	0,10	0,196	0,003	-
0,66	0,20	0,05	0,107	-	0,03225
0,82	0,15	0,02	0,0054	-	0,01075
0,87	0,10	0,006	0,018	0,015	0,001075
0,83	0,08	0,01	0,0107	0,07	0,0032
0,77	0,05	0,07	-	0,10	0,00645
0,92	0,01	0,003	0,054	0,04	-
1,00	-	-	-	-	-

**3.4.2. Spektralne wzorce podstawowe /SWP/.** Serie wzorców spektralnych o stopniowanej koncentracji interesujących składników rud służące do cechowania aparatury i ustalania przebiegu podstawowych wykresów analitycznych oraz do kontroli i korekcji przesunięcia liniowego i zmiany kąta nachylenia wykresów analitycznych. SWP zawierają próbki rud żelaza o atestowanym składzie względnie próbki syntetyczne. Spektralne wzorce podstawowe powinny być przechowywane w eksykatorze, jednakże nie dłużej niż cztery tygodnie. Należy stosować min. po 5 wzorców w rozważanych przedziałach koncentracji dla każdego oznaczanego pierwiastka.

1/ **Sposób odwadniania Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10 H<sub>2</sub>O.** Odważoną masę uwodnionego czteroboranu sodu umieścić w misie platynowej i ostrożnie ogrzewać do temperatury 400°C. Po zakończeniu procesu odwadniania wody /gotowanie się masy na skutek usuwania H<sub>2</sub>O/ w celu uzyskania bezwodnej soli o konsystencji klarownej cieczy, kontynuować ogrzewanie w temperaturze 900-1000°C /15-min/. Otrzymany stop wylać na czystą polerowaną płytę ze stali nierdzewnej. Po zeszkleniu i oziębieniu materiału rozdrobnić go w odpowiednim młynku /np. pierścieniowym/. Odwadnianie i topienie boraksu można też przeprowadzić w odpowiednich tyglach grafitowych /nieporowatych/. Dostające się do stopu zanieczyszczenia grafitowe nie obniżają jakości uzyskanego topnika.

Tablica 2

Skład procentowy wzorców rud syntetycznych

Nr	Fe %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	MnO %
1	28,82	30	12	16	0,8	-
2	36,86	26	10	11	0,3	-
3	46,16	20	5	6	-	3
4	57,14	15	2	0,3	-	1
5	60,71	10	0,6	1	1,5	0,1
6	58,12	8	1	0,6	7	0,3
7	54,14	5	7	-	10	0,6
8	64,14	1	0,3	3	4	-
9	69,94	-	-	-	-	-

Tablica 3

Parametry pomiarowe spektrometru sekwencyjnego Philips PW 1450 AHP

Pierwiastek	Kąt 2 θ	Kryształ	Prąd lampy /mA/	Napięcie /kV/	Czas po- miaru /sek/	Detektor
Fe	54,46°	LiF200	7	40	20	Przepływowy
Mn	95,15°	LiF220	30	40	40	Przepływowy + seyntyla- cyjny
Ca	113,11°	LiF200	10	30	40	Przepływowy
Si	109,12°	PE	60	40	40	Przepływowy
Al	144,95°	PE	60	100	100	Przepływowy
Mg	136,72°	ADP	50	50	100	Przepływowy

**3.4.3. Podstawowy wykres analityczny.** Dla każdego spektralnego wzorca podstawowego wykonanego co najmniej dwukrotnie wg 2.1.1., 2.1.2. lub 2.2. należy trzykrotnie wykonać pomiary intensywności linii analitycznych wszystkich oznaczanych pierwiastków, a następnie sporządzić wykresy analityczne. Wykresy te wykonywać należy wykorzystując równanie regresji liniowej prostej /lub regresji wielokrotnej/ i w oparciu o znajomość składu wzorców podstawowych i uśrednioną wartość wskazań przyrządu.

Równanie regresji liniowej prostej ma postać:

$$Y = ax + b$$

gdzie:

- Y - koncentracja oznaczonego pierwiastka w procentach,
- a - współczynnik regresji,
- b - wartość określająca przecięcie prostej równania regresji z osią współrzędnych Y,
- x - wskazanie spektrometru np. mV lub liczba zliczeń impulsów.

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