

ODLEWNICTWO	NORMA BRANŻOWA	
	Sferoidyzatory Stopy niklowo-magnezowe Analiza chemiczna	
	BN-77 4072-03	
	Zamiast BN-71/4072-03	
Grupa katalogowa III 89		

1. WSTĘP

1.1. **Przedmiot normy.** Przedmiotem normy są metody analizy chemicznej składników stopów niklowo-magnezowych wg BN-77/4071-03 przeznaczonych od sferoidyzacji żeliwa.

1.2. Zakres stosowania metod

Pierwiastek	Metoda	Zakres stosowania %	Opis metody wg
Krzem	wagowa	dla całego zakresu	3
Nikiel	wagowa	dla całego zakresu	4
Wapń	miareczkowa	powyżej 0,02	5.1
	atomowej spektrometrii absorpcyjnej ¹⁾	powyżej 0,01	5.2
Magnez	miareczkowa	powyżej 0,05	6.1
	atomowej spektrometrii absorpcyjnej ¹⁾	powyżej 0,005	6.2
Cer	fotometryczna	0,2÷1,0	7
Żelazo	fotometryczna	0,01÷2,0	8.1
	miareczkowa	powyżej 2,0	8.2
Węgiel	objętościowa	dla całego zakresu	9

¹⁾ Metoda należy stosować wyłącznie dla próbek rozpuszczonych w kwasach.

2. WYTYCZNE OGÓLNE

2.1. **Czystość odczynników.** Odczynniki powinny mieć stopień czystości ch.cz. W przypadku braku odczynników o podanym stopniu czystości dopuszcza się używanie odczynników o stopniu czystości cz.d.a. Do przygotowania roztworów i do wykonywania oznaczeń należy używać wody podwójnie destylowanej.

2.2. **Przygotowanie próbki do badań.** W przypadku oznaczania zawartości wszystkich składników stopu, należy odważyć 2 g próbki pobranej i przygotowanej wg PN-73/H-04002.

W przypadku oznaczania zawartości tylko jednego składnika stopu, należy odważyć 1 g próbki.

2.3. **Dokładność ważenia.** Próbkę do analizy i osady należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

2.4. **Wykreślenie krzywych wzorcowych.** Przy przeprowadzaniu analiz metodami fotometrycznymi krzywe wzorcowe należy wykreślić w układzie współrzędnych odkładając na osi odciętych odpowiednio zawartości oznaczanego składnika w gramach, a na osi rzędnych zmierzone absorpcje odpowiednich roztworów wzorcowych.

2.5. **Wynik końcowy oznaczania.** Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń o rozbieżności nie przekraczającej dopuszczalnych różnic między wynikami dla danej metody i zakresu zawartości pierwiastka.

3. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI KRZEMU METODĄ WAGOWĄ

3.1. **Zasada metody:** przeprowadzenie próbki do roztworu, wydzielenie kwasu krzemowego z roztworu, przez odparowanie z kwasem solnym, ozna-

Zgłoszona przez Instytut Odlewnictwa — Kraków
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Odlewnictwa dnia 7 grudnia 1977 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1979 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 10/1978 poz. 51)

czanie krzemu wagowo w postaci dwutlenku krzemowego.

3.2. Odczynniki i roztwory

a) Woda królewska: zmieszać 3 objętości kwasu solnego (1,18) z 1 objętością kwasu azotowego (1,4).

b) Kwas solny (1,18), roztwór 1+30.

c) Mieszanina węglanu sodowo-potasowego i boraksu: zmieszać 2 części węglanu sodowo-potasowego i 1 część boraksu.

d) Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+4.

e) Kwas fluorowodorowy, roztwór 40-procentowy.

3.3. Przygotowanie próbki do roztworu

a) Stopy rozpuszczalne w kwasach: odważoną próbkę, przygotowaną wg 2.2, umieścić w zlewce pojemności 400 cm³, dodać 100 cm³ wody królewskiej, ogrzać początkowo łagodnie, a następnie na silniejszym ogniu do całkowitego rozpuszczenia próbki.

b) Stopy częściowo rozpuszczalne w kwasach. odważoną próbkę, przygotowaną wg 2.2, umieścić w zlewce pojemności 600 cm³, dodać 100 cm³ wody królewskiej, przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać początkowo łagodnie, a następnie na silniejszym ogniu. Gdy próbka przestanie się rozpuszczać, oziębic ją, dodać 100 cm³ gorącej wody, ogrzać do rozpuszczenia soli i odsączyć nierozpuszczoną pozostałość przez średnio sączący sączek ilościowy, zbierając przesącz w zlewce pojemności 400 cm³. Przemyć kilkakrotnie gorącą wodą, sączek z osadem umieścić w tyglu platynowym, spopielić, dodać 3 g mieszaniny węglanu sodowo-potasowego i boraksu, stopić w temperaturze 1000°C. Stop oziębic, wyługować wodą, połączyć obydwie roztwory.

3.4. Wykonanie oznaczania. Roztwór, otrzymany jednym z wyżej podanych sposobów, odparować na płycie grzewczej do sucha, oziębic, zwilżyć 15 cm³ kwasu solnego (1,18) i ponownie odparować, a następnie wyprażyć przez 1 h w temperaturze 135°C. Do suchej pozostałości dodać 20 cm³ kwasu solnego (1,18), 100 cm³ gorącej wody i ogrzewać do rozpuszczenia soli. Wydzielony kwas krzemowy przesączyć przez ilościowy, średnio sączący sączek, przemyć 6÷8 razy gorącym roztworem kwasu solnego (1+30) oraz dwukrotnie gorącą wodą.

W przypadku zawartości krzemu powyżej 2%, odparować ponownie przesącz do sucha, w celu wydzielenia resztek kwasu krzemowego postępując w sposób wyżej podany. Przesącz zachować do dalszych oznaczeń. W tym celu należy przenieść go do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, a w przypadku odważki 2 g próbki do kolby pomiarowej 1000 cm³, dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Obydwa sączki z osadem umieścić w tyglu

platynowym i spalać początkowo w niskiej temperaturze, a następnie wyprażyć w temperaturze 950÷1000°C do stałej masy. Ostudzić w eksykatorze, zważyć tygiel wraz z osadem. Osad w tyglu zwilżyć wodą, dodać kilka kropli roztworu kwasu siarkowego (1+4), około 10 cm³ roztworu kwasu fluorowodorowego i odparować na płycie grzewczej, aż do zaniku dymów kwasu siarkowego. Wyprażyć tygiel z pozostałością w temperaturze 950÷1000°C do stałej masy, oziębic w eksykatorze i zważyć.

3.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość krzemu (X_{Si}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Si} = \frac{(b-c) \cdot 0,4672 \cdot 100}{a} \quad (1)$$

w którym:

b — masa tygla wraz z osadem przed odparowaniem z kwasem fluorowodorowym, g,

c — masa tygla z pozostałością po odparowaniu z kwasem fluorowodorowym, g,

0,4672 — ilość krzemu w 1 g dwutlenku krzemowego,

a — odważka próbki, g.

3.6. Dopuszczalna różnica między wynikami przy zawartości krzemu:

do 0,5%	— 0,02%,
powyżej 0,5 do 2%	— 0,05%,
powyżej 2 do 5%	— 0,10%,
powyżej 5 do 10%	— 0,15%,
powyżej 10 do 30%	— 0,20%,
powyżej 30%	— 0,25%.

4. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI NIKLU METODĄ WAGOWĄ

4.1. Zasada metody: przeprowadzenie próbki do roztworu, oddzielenie kwasu krzemowego, związanie żelaza za pomocą kwasu winowego. Wydzielenie niklu w postaci dwumetylogliksymianu niklawego.

4.2. Odczynniki i roztwory

a) Winian amonowy, roztwór: 500 g kwasu winowego rozpuścić w 500 cm³ amoniaku (0,91) i po oziębieniu rozcieńczyć wodą do objętości 1000 cm³.

b) Amoniak (0,91).

c) Dwumetylogliksym, roztwór 1-procentowy w alkoholu etylowym około 95-procentowym.

d) Kwas solny (1,18), roztwory 1+1 i 1+10.

4.3. Wykonanie oznaczania. Z przesączu po oddzieleniu kwasu krzemowego, otrzymanego wg 3.4, odmierzyć 25 cm³ (0,05 g) roztworu i przenieść do zlewki pojemności 600 cm³. Rozcieńczyć wodą

do objętości około 300 cm³, dodać 50 cm³ roztworu winianu amonowego, ogrzać do temperatury 50÷70°C i dodać amoniaku (0,91) do słabo wyczuwalnego zapachu. Dodać 80 cm³ roztworu dwumetylogliksymu, zamieszać, sprawdzić, czy amoniak jest wyczuwalny, w razie potrzeby dodać kroplami do uzyskania słabo wyczuwalnego zapachu tego odczynnika. Odstawić na 30 min w temperaturze 50°C. Odsączyć osad przez średnio sączący sączek, przemywać wodą o temperaturze około 70°C. Przemyty osad rozpuścić na sączku w gorącym roztworze kwasu solnego (1+1) i sączek przemyć kilkakrotnie na przemian gorącą wodą i gorącym roztworem kwasu solnego (1+10). Roztwór rozcieńczyć wodą do objętości około 300 cm³, dodać 10 cm³ roztworu winianu amonowego, powtórzyć wytrącanie dwumetylogliksymianu niklawego w sposób podany wyżej. Roztwór z osadem pozostawić na 30 min w temperaturze około 50°C, odsączyć osad przez wysuszony i zważony tygiel sączący G3 i przemyć 8 razy letnią wodą. Tygiel z osadem wysuszyć w temperaturze 105÷110°C do stałej masy i po ostudzeniu w eksykatorze zważyć.

4.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość niklu (X_{Ni}) obliczyć w procentach wg wzoru:

$$X_{Ni} = \frac{b \cdot 0,2032 \cdot 100}{a} \quad (1)$$

w którym:

b — masa osadu dwumetylogliksymianu niklawego, g,

0,2032 — ilość niklu w 1 g dwumetylogliksymianu niklawego,

a — masa próbki, odpowiadająca części roztworu pobranego do wytrącania, g.

4.5. Dopuszczalna różnica między wynikami przy zawartości niklu:

do 50%	— 0,25%,
powyżej 50 do 70%	— 0,35%,
powyżej 70%	— 0,50%.

5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WAPNIA

5.1. Metoda miareczkowa

5.1.1. Zasada metody: przeprowadzenie próbki do roztworu, oddzielenie kwasu krzemowego, oddzielenie wodorotlenków żelaza, ceru i ewentualnie manganu za pomocą amoniaku i nadsiarczanu amonowego, zmiareczkowanie jonów wapnia mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego wobec wskaźnika fluoreksonu.

5.1.2. Odczynniki i roztwory

- Nadsiarczan amonowy, stały.
- Amoniak (0,91).
- Chlorowodorek hydroksyloaminy, stały.

d) Chlorowodorek trójetanoloaminy, stały. W przypadku braku chlorowodoru trójetanoloaminy sporządzić go z ciekłej trójetanoloaminy w następujący sposób: zmieszać 1 część 25-procentowego roztworu kwasu solnego z 1 częścią trójetanoloaminy, oziębic, odsączyć wydzielony osad chlorowodoru trójetanoloaminy za pomocą lejka Büchnera, przemyć alkoholem etylowym i wysuszyć na powietrzu.

e) Wodorotlenek potasowy, roztwór 20-procentowy.

f) Cyjanek potasowy, stały.

g) Fluorekson, wskaźnik: rozetrzeć w moździerzu agatowym 1 g fluoreksonu ze 100 g chlorku potasowego.

h) Wersenian sodowy, roztwór mianowany 0,02M: 7,442 g wersenianu dwusodowego należy rozpuścić w wodzie, rozcieńczyć do objętości 1000 cm³ wodą i dokładnie wymieszać. Miano roztworu nastawić na węglan wapnia strącony, w którym zawartość wapnia została sprawdzona metodą wagową. Odważyć 2,500 g węglanu wapniowego, rozpuścić w 25 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) i rozcieńczyć wodą do objętości 500 cm³, dokładnie wymieszać. Odmierzyć za pomocą biurety 10 cm³ tego roztworu do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, dodać 0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy, 0,5 g chlorowodoru trójetanoloaminy, 20 cm³ 20-procentowego roztworu wodorotlenku potasowego, około 0,2 g cyjanku potasowego i około 0,05 g fluoreksonu.

Miareczkować 0,02M roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia roztworu z zielonożółtego na różowe. Miano roztworu wersenianu dwusodowego (K_1) wyrażone w g wapnia na cm³ obliczyć wg wzoru

$$K_1 = \frac{0,002 \cdot 10}{V} \quad (3)$$

w którym:

- 0,002 — ilość wapnia w 1 cm³ roztworu wzorcowego, g,
- 10 — objętość roztworu wzorcowego wapnia pobranego do miareczkowania, cm³.
- V — objętość 0,02M roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do zmiareczkowania roztworu wzorcowego, cm³.

5.1.3. Wykonanie oznaczania. Z przesączu po oddzieleniu kwasu krzemowego, otrzymanego wg 3.4, odebrać w zależności od zawartości wapnia:

- do 1,0% — 500 cm³ (1 g) roztworu,
 powyżej 1,0 do 2,0% — 100 cm³ (0,2 g) roztworu,
 powyżej 2,0% — 50 cm³ (0,1 g) roztworu.

Roztwór przenieść do zlewki pojemności 600 cm³, w razie potrzeby rozcieńczyć wodą lub odparować do objętości około 200 cm³, dodać 0,2 g nadsiarcza-

nu amonowego, amoniaku do wydzielenia wodorotlenków i około 20 cm³ w nadmiarze. Ogrzać do wrzenia i utrzymywać w tym stanie około 30 min. Oziębic, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Odsączyć część roztworu przez suchy, fałdowany sącdek do suchej zlewki, pobrać pipetą 50 cm³ roztworu i przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 cm³. Dodać 0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy, 0,5 g chlorowodoru trójetanoaminy, 20 cm³ 20-procentowego roztworu wodorotlenku potasowego, około 1 g cyjanku potasowego i 0,05 g fluoreksonu.

Miareczkować 0,02M roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia roztworu z zielonożółtego na różowe.

5.1.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość wapnia (X_{Ca}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Ca} = \frac{V_1 \cdot K_1 \cdot 100}{a} \quad (4)$$

w którym:

V_1 — objętość mianowanego roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do miareczkowania próbki, cm³,

K_1 — miano roztworu wersenianu dwusodowego, obliczone wg wzoru (3) w g wapnia na cm³,

a — odważka próbki, odpowiadająca części roztworu pobranej do miareczkowania, g.

5.1.5. Dopuszczalna różnica między wynikami przy zawartości wapnia:

do 0,10%	— 0,01%,
powyżej 0,10 do 0,50%	— 0,02%,
powyżej 0,50 do 1,00%	— 0,05%,
powyżej 1,00%	— 0,10%.

5.2. Metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej

5.2.1. Zasada metody: rozpuszczenie próbki w wodzie królewskiej, wydzielenie kwasu krzemowego z roztworu przez odparowanie z kwasem solnym, odsączenie, oznaczanie wapnia w przesączu przez pomiar absorpcji przy długości fali 422,2 nm.

5.2.2. Aparatura. Spektrofotometr do pomiaru absorpcji atomowej przy zastosowaniu płomienia powietrzno-acetylenowego i optymalnych parametrów dotyczących szerokości szczeliny, wysokości palnika, przepływu acetyleny i powietrza.

5.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,18).

b) Chlorek lantanu, roztwór 5-procentowy: odważyć 5,86 g tlenku lantanu, dodać 80 cm³ wody, 10 cm³ kwasu solnego (1,18), ogrzać do rozpuszczenia, ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej

pojemności 100 cm³, dopełnić do kreski wodą.

5.2.4. Wykonanie oznaczania. 1 g próbki przeprowadzić do roztworu wg 3.3 a), oddzielić kwas krzemowy wg 3.4. Przesącz po oddzieleniu kwasu krzemowego odparować do sucha, ochłodzić, dodać 10 cm³ kwasu solnego (1,18), ogrzać do rozpuszczenia soli, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³. Przy zawartości do 0,5% wapnia rozcieńczyć wodą do około 80 cm³. Przy zawartościach powyżej 0,5% wapnia roztwór dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać, odmierzyć 10 cm³ tego roztworu, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, rozcieńczyć wodą do objętości około 80 cm³. Dodać 10 cm³ roztworu chlorku lantanu, dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Wykonać pomiar absorpcji.

5.2.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość wapnia obliczyć, w procentach, na podstawie wzorców analizowanych równocześnie z próbką, stosując odpowiednie współczynniki lub krzywe wzorcowe. W tym celu należy przygotować próby wzorcowe o składzie zbliżonym do badanej próbki i całą analizę przeprowadzić równocześnie z właściwym oznaczaniem. Próby wzorcowe syntetyczne należy przygotować przez odważenie odpowiednich składników w ilościach odpowiadających składowi analizowanego stopu. Próby wzorcowe należy rozcieńczyć w identyczny sposób jak próbki. Przygotować w ten sposób kilka prób syntetycznych o różnych zawartościach wapnia, zbliżonych do zawartości wapnia w badanej próbce i na podstawie otrzymanych absorpcji wykreślić krzywą wzorcową uwzględniając ślepą próbę.

Zawartość wapnia (X_{Ca}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Ca} = \frac{b \cdot 100}{a} \quad (5)$$

w którym:

b — zawartość wapnia odczytana z krzywej wzorcowej, g,

a — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

5.2.6. Dopuszczalna różnica między wynikami przy zawartości wapnia:

do 0,10%	— 0,01%,
powyżej 0,10 do 0,50%	— 0,02%,
powyżej 0,50 do 1,00%	— 0,05%,
powyżej 1,00%	— 0,10%.

6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI MAGNEZU

6.1. Metoda miareczkowa

6.1.1. Zasada metody: przeprowadzenie próbki do roztworu, oddzielenie kwasu krzemowego, od-

dzielenie wodorotlenków żelaza, ceru i ewentualnie manganu za pomocą amoniaku i nadsiarczanu amonowego, zmiareczkowanie sumy jonów magnezu i wapnia mianowanym roztworem wersenianu sodowego wobec czerni eriochromowej T, a jonów wapnia wobec wskaźnika fluoroksenu w oddzielnej części roztworu, obliczenie zawartości magnezu z różnicy $[(Ca+Mg)-Ca]$.

6.1.2. Odczynniki i roztwory

- Nadsiarczan amonowy, stały.
- Amoniak (0,91).
- Chlorowodorek hydroksyloaminy, stały.
- Chlorowodorek trójetanoloaminy, stały. W przypadku braku chlorowodoru trójetanoloaminy sporządzić go wg 5.1.2 d).
- Cyjanek potasowy, stały.
- Czern eriochromowa T, wskaźnik: 1 g czerni eriochromowej T rozetrzeć dokładnie w moździerzu agatowym ze 100 g chlorku sodowego.
- Wersenian dwusodowy, roztwór mianowany, 0,02M: 7,442 g wersenianu dwusodowego rozpuścić w wodzie, rozcieńczyć do objętości 1000 cm³ wodą i dokładnie wymieszać. Miano roztworu nastawić na tlenek magnezowy, w którym zawartość magnezu została sprawdzona metodą wagową. Do nastawienia miana odważyć 0,400 g tlenku magnezowego, rozpuścić w 25 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Odmierzyć przy użyciu biurety 5,00 cm³ tego roztworu do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, rozcieńczyć 50 cm³ wody, dodać 0,5 g chlorowodoru trójetanoloaminy, 0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy, 25 cm³ amoniaku (0,91), 0,2 g cyjanu potasowego, około 0,05 g wskaźnika czerni eriochromowej T.

Miareczkować mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia roztworu z winnoczerwonego na niebieskie. Miano roztworu wersenianu dwusodowego (K_2), wyrażone w g magnezu na 1 cm³ roztworu, obliczyć wg wzoru

$$K_2 = \frac{0,0004824 \cdot 5}{V} \quad (6)$$

w którym:

- 0,0004824 — ilość magnezu w 1 cm³ roztworu wzorcowego, g,
- 5 — objętość roztworu chlorku magnezowego pobrana do miareczkowania, cm³,
- V — objętość 0,02M roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do miareczkowania magnezu, cm³.

6.1.3. Wykonanie oznaczania. Z przesącza po oddzieleniu kwasu krzemowego, otrzymanego wg 3.4, odebrać 100 cm³ (0,2 g próbki), przenieść do

zlewki pojemności 400 cm³. Dodać 0,2 g nadsiarczanu amonowego i amoniaku (0,91) do wydzielenia wodorotlenków i około 20 cm³ w nadmiarze. Roztwór zagotować i utrzymywać w stanie wrzenia przez około 30 min. Oziębnić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Odsączyć część roztworu przez suchy, fałdowany sącdek do suchej zlewki, pobrać pipetą 50 cm³ roztworu i przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 cm³. Dodać 0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy, 0,5 g chlorowodoru trójetanoloaminy, 25 cm³ amoniaku (0,91), 1,0 g cyjanu potasowego i około 0,05 g wskaźnika czerni eriochromowej T.

Miareczkować mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia roztworu z żółtoczerwonego na zielone.

6.1.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość magnezu (X_{Mg}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Mg} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K_2 \cdot 100}{a} \quad (7)$$

w którym:

- V_1 — objętość mianowanego roztworu wersenianu dwusodowego zużyta na zmiareczkowanie próbki wobec czerni eriochromowej T, cm³,
- V_2 — objętość mianowanego wersenianu dwusodowego zużyta do zmiareczkowania takiej samej odważki próbki wobec fluoroksonu, zgodnie z 5.1.3, cm³,
- K_2 — miano roztworu wersenianu dwusodowego obliczone wg wzoru (6),
- a — odważka próbki odpowiadająca części roztworu pobranej do miareczkowania, g.

6.1.5. Dopuszczalna różnica między wynikami przy zawartości magnezu:

- | | |
|------------------|---------|
| do 5% | — 0,08% |
| powyżej 5 do 10% | — 0,15% |
| powyżej 10% | — 0,20% |

6.2. Metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej

6.2.1. Zasada metody: rozpuszczenie próbki w wodzie królewskiej, wydzielenie kwasu krzemowego z roztworu przez odparowanie z kwasem silnym, odsączenie, oznaczanie magnezu w przesączu przez pomiar absorpcji przy długości fali 284,5 nm.

6.2.2. Aparatura. Spektrofotometr do pomiaru absorpcji atomowej przy zastosowaniu promieni powietrzno-acetylenowego i optycznej pomiarowej kolumny z czynnikiem absorbującym, wskaźnik palnika przepływu acetylen i powietrze.

6.2.3. Odczynniki i roztwory. Chlorek seleniowy, roztwór 8-procentowy.

6.2.4. Wykonanie oznaczania. 1 g próbki przeprowadzić do roztworu wg 3.3 a). Oddzielić kwas krzemowy wg 3.4. Z przesączu odmierzyć 10 cm³, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Odmierzyć 10 cm³ roztworu, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dodać 5 cm³ roztworu chlorku strontu, dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Wykonać pomiar absorpcji.

6.2.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość magnezu obliczyć, w procentach, na podstawie wzorców analizowanych równocześnie z próbka, stosując odpowiednie współczynniki lub krzywe wzorcowe. W tym celu należy przygotować próby wzorcowe o składzie zbliżonym do badanej próbki i całą analizę przeprowadzić równocześnie z właściwym oznaczaniem. Próby wzorcowe syntetyczne należy przygotować przez odważenie odpowiednich składników w ilościach odpowiadających składowi analizowanego stopu. Próby wzorcowe należy rozcieńczyć w identyczny sposób jak próbki. Przygotować w ten sposób kilka prób syntetycznych o różnych zawartościach magnezu zbliżonych do zawartości magnezu w badanej próbce i na podstawie otrzymanych absorpcji wykreślić krzywą wzorcową uwzględniając ślepią próbę.

Zawartość magnezu (X_{Mg}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Mg} = \frac{b \cdot 100}{a} \quad (8)$$

w którym:

- b** — zawartość magnezu odczytać z krzywej wzorcowej, g,
- a** — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

6.2.6. Dopuszczalna różnica między wynikami przy zawartości magnezu:

- do 5% — 0,08%,
- powyżej 5 do 10% — 0,15%,
- powyżej 10% — 0,20%.

7. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CERU METODĄ FOTOMETRYCZNĄ

7.1. Zasada metody: oddzielenie żelaza i niklu przez elektrolizę z katodą rtęciową, wytworzenie barwnego połączenia kompleksowego jonów ceru z nadtlentkiem wodoru w obecności cytrynianu sodowego i roztworu buforowego o pH=8,7; pomiar absorpcji zabarwionego roztworu.

7.2. Aparatura

- a) Aparat do elektrolizy z katodą rtęciową wg PN-69/H-04201.
- b) Spektrofotometr z wyposażeniem dla zakresu widma widzialnego, lub fotokolorymetr z filtrem

o maksimum przepuszczalności przy długości fali 420 nm.

c) Pehametr.

7.3. Odczynniki i roztwory

a) Roztwór niklu: 10 g niklu o zawartości 99,9% niklu rozpuścić w 50 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1) lekko ogrzewając. Wygotować tlenki azotu, ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

b) Roztwór żelaza: 1 g żelaza o zawartości 99,9% żelaza rozpuścić w 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), lekko ogrzewać do całkowitego rozpuszczenia. Oziębnić, rozcieńczyć wodą, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

c) Roztwór magnezu: 1,66 g tlenku magnezu rozpuścić w 15 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

d) Roztwór wzorcowy ceru: odważyć 0,7831 g azotanu amonowo-cerowego, rozpuścić w 30 cm³ wody w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³, dodać 2 krople 30-procentowego roztworu nadtlenuku wodoru, lekko ogrzać, aż stanie się bezbarwny, ochłodzić, uzupełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. 1 cm³ tego roztworu zawiera 0,0002 g ceru.

e) Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1, roztwór do przemywania 1+90.

f) Rtęć

g) Cytrynian sodowy, roztwór 40-procentowy

h) Roztwór buforowy o pH=8,7: rozpuścić 255 g chlorku amonowego w 100 cm³ amoniaku (0,91) i 500 cm³ wody, następnie uzupełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³. Sprawdzić pH roztworu przy użyciu pehametru.

i) Nadtlenek wodoru, roztwór 5-procentowy: 10 cm³ 30-procentowego roztworu nadtlenuku wodoru rozcieńczyć wodą do objętości 60 cm³.

7.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 8 zlewek pojemności 400 cm³ dodać 12 cm³ roztworu niklu, 4 cm³ roztworu żelaza, 2 cm³ roztworu magnezu oraz kolejno z biurety odmierzyć: 0; 0,5; 1,0; 2; 5; 8; 10; 12 cm³ roztworu wzorcowego ceru. Do zlewek dodać po 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1), odparować do pojawienia się gęstych białych dymów kwasu siarkowego. Roztwór oziębnić, rozcieńczyć wodą do 50 cm³, umieścić w naczyniu aparatu do elektrolizy z katodą rtęciową, do którego uprzednio należy wlać 25 cm³ rtęci.

Elektrolizować około 30 min do całkowitego oddzielenia niklu i żelaza. Po ukończeniu elektrolizy roztwór przenieść do zlewki pojemności 400 cm³ i odparować do objętości poniżej 50 cm³. Roztwór, jeżeli jest zupełnie klarowny, przenieść do kolby

miarowej pojemności 50 cm³. W przypadku gdy roztwór odparowany o reakcji kwaśnej (pH=1÷2) zawiera osad, należy go odsączyć, sączone kilka razy wodą z dodatkiem roztworu kwasu siarkowego (1+90). Roztwór ponownie zagęścić do objętości poniżej 50 cm³, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³ i uzupełnić do kreski wodą. Odmierzyć 20 cm³ roztworu (0,08 g) i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³. Dodać 10 cm³ roztworu cytrynianu sodowego, 10 cm³ roztworu buforowego (pH roztworu badanego powinno mieć wartość 8,7). Następnie dodać 0,5 cm³ nadtlenku wodoru, silnie wytrząsnąć i po upływie 3 min uzupełnić roztwór do kreski wodą. Po 20 min zmierzyć absorpcję roztworu w kuwecie 2 cm stosując filtr o maksimum przepuszczalności przy 420 nm i wodę jako roztwór porównawczy.

Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

7.5. Wykonanie oznaczania. Z przesącza po oddzieleniu kwasu krzemowego, otrzymanego wg 3.4, odmierzyć 100 cm³ roztworu (0,2 g próbki), przenieść do zlewki pojemności 400 cm³, dodać 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do pojawienia się gęstych par kwasu siarkowego. Roztwór oziębnić, rozcieńczyć do 50 cm³ wodą i umieścić w naczyniu aparatu do elektrolizy z katodą rtęciową, zawierającego około 25 cm³ rtęci. Dalej postępować wg 7.4 od postanowienia: „Elektrolizować około 30 min...” do słów „i wodę jako roztwór porównawczy”.

7.6. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość ceru (X_{Ce}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Ce} = \frac{b \cdot 100}{a} \quad (9)$$

w którym:

- b — zawartość ceru odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- a — odważka próbki odpowiadająca części roztworu pobranej do oznaczania, g.

7.7. Dopuszczalna różnica między wynikami przy zawartości ceru:

- od 0,2 do 0,5% — 0,02%,
- powyżej 0,5% — 0,03%.

8. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ŻELAZA

8.1. Metoda fotometryczna

8.1.1. Zasada metody: przeprowadzenie próbki do roztworu, oddzielenie kwasu krzemowego, wydzielenie żelaza na nośniku, wytworzenie barwnego kompleksu żelaza dwuwartościowego z o-fenantroliną. Pomiar absorpcji roztworu przy długości fali 510 nm.

8.1.2. Odczynniki i roztwory

a) Wzorcowe roztwory żelaza

Roztwór A: 0,7023 g siarczanu żelazawo-amonowego (sól Mohra), rozpuścić w wodzie z dodatkiem 5 cm³ kwasu solnego w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³. Roztwór dopełnić do kreski wodą i dobrze wymieszać. 1 cm³ roztworu A zawiera 0,1 mg żelaza.

Roztwór B: 200 cm³ roztworu A rozcieńczyć do kreski wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³. 1 cm³ roztworu B zawiera 0,02 mg żelaza.

b) Siarczan glinowo-amonowy, roztwór: 10 g siarczanu glinowo-amonowego rozpuścić w 1000 cm³ wody zakwaszonej 10 cm³ kwasu siarkowego (1,83).

c) Amoniak (0,91), roztwór 1+10.

d) Kwas solny (1,18), roztwór 1+1.

e) Fenoloftaleina, roztwór 0,1-procentowy w alkoholu etylowym.

f) Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 1-procentowy, świeży.

g) o-fenantrolina, roztwór: 1,5 g o-fenantroliny rozpuścić, ogrzewając w małej ilości wody z dodatkiem kilku kropli kwasu solnego i rozcieńczyć wodą do objętości 1000 cm³. Przechowywać w naczyniu z ciemnego szkła.

h) Roztwór buforowy: 272 g octanu sodowego rozpuścić w 500 cm³ wody, dodać 240 cm³ kwasu octowego lodowatego (1,05), przesączyć i dopełnić wodą do objętości 1000 cm³.

i) Mieszanina roztworów wg f), g) i h) w stosunku 1-1+3, świeżo przygotowana.

8.1.3. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 11 zlewek pojemności 250 cm³ dodać kolejno: 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 60; 80; 100 cm³ roztworu wzorcowego żelaza B, rozcieńczyć do około 100 cm³ wodą. Do roztworów dodać po 5 cm³ roztworu siarczanu glinowo-amonowego, podgrzać do temperatury 70°C, ostrożnie dodawać amoniaku (0,91) do wydzielenia się osadów. Roztwór pozostawić na 1 h w temperaturze 60°C. Wydzielony osad odsączyć, przemyć 3÷4 razy gorącą wodą i rozpuścić na sączku 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1-1); przemywając sączone dokładnie gorącą wodą i ponownie wytrącić amoniakiem wodorotlenki żelaza i glinu. Osad odsączyć, rozpuścić w kwasie solnym, zbierając przesącz i roztwór z przemycia do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³. Przy zawartościach żelaza wyższych niż 0,4% roztwór zebrać do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³. Zawartość kolby uzupełnić do kreski wodą, wymieszać. Odmierzyć 10 cm³ roztworu, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, zobojętnić amoniakiem wobec fenoloftaleiny, dodać 2 cm³ roztworu kwasu solnego (1-1), rozcieńczyć wodą do 50 cm³, dodać 25 cm³ mieszaniny roztworu wg 8.1.2.i.

i dopełnić do kreski wodą. Po upływie 20 min zmierzyć absorpcję roztworu przy długości fali 510 nm w odniesieniu do ślepej próby.

Na podstawie uzyskanych wartości absorpcji wykreślić krzywą wzorcową.

8.1.4. Wykonanie oznaczania. Z przesączu po oddzieleniu kwasu krzemowego, otrzymanego wg 3.4 odmierzyć 250 cm³ roztworu (0,5 g próbki), przenieść do zlewki pojemności 400 cm³. W przypadku zawartości żelaza poniżej 5% dodać 5 cm³ roztworu siarczanu glinowo-amonowego. Roztwór ogrzać do temperatury około 70°C i ostrożnie dodawać amoniaku do wydzielenia się osadu i dalej postępować wg 8.1.3 od postanowienia „Roztwór pozostawić na 1 h...” do słów: „...w odniesieniu do ślepej próby.”

8.1.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość żelaza (X_{Fe}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Fe} = \frac{b \cdot 100}{a} \quad (10)$$

w którym:

- b — zawartość żelaza odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- a — odważka próbki odpowiadająca części roztworu pobranej do oznaczania, g.

8.1.6. Dopuszczalna różnica między wynikami przy zawartości żelaza:

- od 0,02 do 0,10% — 0,01%,
- powyżej 0,10 do 0,50% — 0,03%,
- powyżej 0,50 do 2,00% — 0,05%.

8.2. Metoda miareczkowa

8.2.1. Zasada metody: przeprowadzenie próbki do roztworu, oddzielenie kwasu krzemowego, redukcja soli żelazowych do żelazowych za pomocą chlorku cynawego, miareczkowanie jonów żelazowych mianowanym roztworem dwuchromianu potasowego wobec dwufenyloaminy jako wskaźnika.

8.2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Chlorek amonowy, stały.
- b) Amoniak (0,91), roztwór 1+100.
- c) Kwas solny (1,18), roztwory 1+1 i 1+20.
- d) Szczawian amonowy, stały, roztwór 1-procentowy.
- e) Kwas azotowy (1,4).
- f) Chlorek cynawy, roztwór: rozpuścić 12,5 g chlorku cynawego w 25 cm³ kwasu solnego (1,18), rozcieńczyć do objętości 250 cm³.
- g) Chlorek rtęciowy, roztwór nasycony: 60÷100 g chlorku rtęciowego rozpuścić w 400 cm³ gorącej wody, wymieszać i oziębic do temperatury pokojowej.
- h) Mieszanina kwasów: 150 cm³ kwasu siarkowego (1,83) zmieszać z 300 cm³ wody, dodać 150 cm³ kwasu fosforowego (1,7) i rozcieńczyć wodą do objętości 1000 cm³.

i) Dwufenyloamina, roztwór: 1 g dwufenyloaminy rozpuścić w 100 cm³ kwasu siarkowego (1,83) lub w 100 cm³ kwasu fosforowego (1,7).

j) Dwuchromian potasowy, roztwór 0,0527-2,4518 g dwuchromianu potasowego uprzednio dwukrotnie przekrystalizowanego i wysuszonego początkowo w temperaturze 110°C, a następnie w temperaturze 180°C do stałej masy, rozpuścić w 500 cm³ wody w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³, dopełnić do kreski wodą i wymieszać. 1 cm³ tego roztworu odpowiada 0,002792 g żelaza.

8.2.3. Wykonanie oznaczania. Z przesączu po oddzieleniu kwasu krzemowego, otrzymanego wg 3.4, odmierzyć 100 cm³ roztworu (0,2 g próbki), przenieść do zlewki pojemności 400 cm³, rozcieńczyć wodą do objętości 200 cm³, dodać 3 g chlorku amonowego, ogrzać do temperatury 80°C i dodawać kroplami amoniaku (0,91) do wydzielania się osadu wodorotlenków i około 2÷3 cm³ nadmiaru. Roztwór z osadem pozostawić w temperaturze 70°C w celu skoagulowania się osadu. Osad odsączyć przez średni sączek ilościowy i przemyć 2÷3 razy roztworem amoniaku (1+100) i kilka razy gorącą wodą. Osad na sączku rozpuścić w gorącym roztworze kwasu solnego (1+1), przemyć sączek kilka razy roztworem kwasu solnego (1+20) zbierając przesącz do tej samej zlewki, w której przeprowadzono wytrącanie. Roztwór ogrzać do temperatury około 80°C, dodać 2÷3 g szczawianu amonowego, doprowadzić pH roztworu za pomocą amoniaku (0,91) do wartości 2. Pozostawić roztwór z osadem w temperaturze około 80°C w ciągu 1 h, a następnie w temperaturze pokojowej przez kilka godzin. Osad odsączyć, przemyć dokładnie 1-procentowym roztworem kwasu szczawowego i wodą. Przesącz odparować prawie do sucha, dodać kilka cm³ kwasu azotowego (1,4) splukując ścianki zlewki, odparować prawie do sucha, powtórzyć tę czynność dwukrotnie. Dodać 5 cm³ kwasu solnego (1,18), odparować do sucha, dodać 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), ogrzać do rozpuszczenia soli, rozcieńczyć wodą do objętości około 100 cm³, ogrzać do 80°C, dodać 2 g chlorku amonowego i amoniaku (0,19) do wydzielenia się osadu i około 2÷3 cm³ w nadmiarze. Roztwór z osadem pozostawić w temperaturze 70°C do skoagulowania się osadu, po czym osad odsączyć, przemyć roztworem amoniaku (1+100) i wodą. Rozpuścić osad na sączku w gorącym roztworze kwasu solnego (1+1), przemyć roztworem kwasu solnego (1+20) i gorącą wodą, zbierając roztwór w zlewce, w której przeprowadzono wytrącanie. Roztwór odparować do objętości około 20 cm³ i dodawać na gorąco kroplami chlorku cynawego, aż do zaniku żółtego zabarwienia i 1÷2 kropli nadmiaru.

Ostudzić, rozcieńczyć roztwór do objętości 100 cm³ wodą, dodać 10 cm³ roztworu chlorku rtęciowego w celu usunięcia nadmiaru chlorku cynowego i pozostawić na 5 min. Roztwór przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, dodać 15 cm³ mieszaniny kwasów 2÷3 kropli roztworu dwufenyloaminy.

Miareczkować 0,05N roztworem dwuchromianu potasowego, aż do wystąpienia fioletowoniebieskiego zabarwienia, utrzymującego się 1÷2 min.

8.2.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość żelaza (X_{Fe}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Fe} = \frac{V \cdot 0,002792 \cdot 100}{a} \quad (11)$$

w którym:

V — objętość 0,05N roztworu dwuchromianu potasowego zużytego do miareczkowania, cm³,

0,002792 — ilość żelaza odpowiadająca 1 cm³ 0,05N roztworu dwuchromianu potasowego, g,

a — odważka próbki odpowiadająca części roztworu pobranego do oznaczania, g.

8.2.5. Dopuszczalna różnica między wynikami przy zawartości żelaza:

powyżej 2,0 do 3,0% — 0,07%,

powyżej 3,0 do 5,0% — 0,10%,

powyżej 5,0 do 10,0% — 0,15%,

powyżej 10,0% — 0,25%.

9. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WĘGLA

Oznaczanie zawartości węgla — wg PN-66/H-04010.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Odlewnictwa, Kraków.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-71/4072-03

- a) wprowadzono metodę wagową oznaczania krzemu,
- b) wprowadzono metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej oznaczania magnezu,
- c) wprowadzono metody miareczkową i atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej oznaczania wapnia,
- d) wprowadzono metodę objętościową oznaczania węgla.

3. Normy związane

PN-73/H-04002 Analiza chemiczna żelazostopów. Pobiera-

nie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej

PN-66/H-04010 Analiza chemiczna surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie całkowitej zawartości węgla

PN-69/H-04201 Analiza chemiczna żelazostopów. Żelazo-krzem

BN-77/4071-03 Sferoidyzatory. Stopy niklowo-magnezowe

4. Autorzy projektu normy: inż. Maria Zagól, mgr inż. Anna Litewka, mgr Teresa Nowak, doc. dr Janina Siekierska, mgr inż. Zygmunt Smoleń — Instytut Odlewnictwa, Kraków.