

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	N O R M A B R A N Ź O W A	BN-80
	Analiza chemiczna molibdenu Oznaczenie zanieczyszczeń metalicznych metodą spektrograficzną w proszku molibdenu	0897-01.05
		Zamiast BN-65/0897-01
		Grupa katalogowa 0359

1. Zasada oznaczania. Próbkę badaną i wzorcową mieszaną z proszkiem grafitowym zawierającym chlorek sodowy umieszcza się w otworkach elektrod węglowych i wzbudza w łuku prądu zmiennego rejestrując ich widma na wspólnej płycie fotograficznej. Z pomiarów zaczernień spektralnych linii poszczególnych pierwiastków w próbkach wzorcowych o znanym stężeniu wykreśla się krzywe wzorcowe. Z pomiarów zaczernień linii pierwiastków w próbkach badanych znajduje się ich stężenie za pomocą sporządzonych krzywych wzorcowych.

2. Aparatura i przyrządy

a) Spektrograf siatkowy, np. PGS 2 firmy Zeiss; analityczny zakres widma $220 \div 350$ nm.

b) Generator łuku prądu zmiennego, np. DG 2 jako źródło wzbudzenia próbek.

c) Spektroprojektor dowolnego typu.

d) Mikrofotometr, np. GII firmy Zeiss.

e) Stoper.

f) Tokarka do profilowania elektrod węglowych (np. zegarmistrzowska).

g) Moździerz agatowy.

h) Waga torsyjna.

i) Suszarka laboratoryjna do temperatury 250°C .

3. Odczynniki i materiały pomocnicze

a) Tlenek glinowy Al_2O_3 , spektralnie cz.

b) Tlenek srebra Ag_2O , spektralnie cz.

c) Proszek arsenu, spektralnie cz.

d) Proszek bizmutu, spektralnie cz.

e) Proszek kadmu, spektralnie cz.

f) Tlenek kobaltowo-kobaltowy Co_3O_4 , spektralnie cz.

g) Tlenek chromowy Cr_2O_3 , spektralnie cz.

h) Tlenek miedziowy CuO , spektralnie cz.

i) Tlenek żelazowy Fe_2O_3 , spektralnie cz.

j) Tlenek magnezowy MgO , spektralnie cz.

k) Proszek manganu, spektralnie cz.

l) Tlenek niklawy NiO , spektralnie cz.

m) Proszek antymonu, spektralnie cz.

n) Dwutlenek krzemu SiO_2 , spektralnie cz.

o) Tlenek cynowy SnO_2 , spektralnie cz.

p) Chlorek sodowy NaCl , spektralnie cz.

r) Proszek molibdenu, czystość 99,999% jako podłoże do przygotowania wzorców.

s) Proszek grafitowy, np. RWA firmy Ringsdorfwerke.

t) Pręty grafitowe, np. RW 003 firmy Ringsdorfwerke o średnicy 6 mm długości 200 mm, mogą być produkcji czeskiej lub polskiej.

u) Płyty fotograficzne, WU1, ORWO, 9×24 cm.

w) Wywoływacz, Repro A-71, firmy ORWO.

z) Utrwalacz, uniwersalny, kwaśny.

x) Kąpiel przerywająca, kwas octowy, roztwór 4-procentowy.

y) Kąpiel hartująca, ałun chromowo-potasowy, roztwór nasycony.

4. Sporządzanie wzorców. Sporządzić podstawowy wzorec molibdenowy A zawierający po 0,1% każdego z badanych pierwiastków przeliczając każdy wprowadzony dodatek na metal w stosunku do molibdenu metalicznego. Skład wzorca A podano w tabl. 1, w której masy składników odniesione są do 10 g molibdenu.

Zgłoszona przez Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy POLAM
 Ustanowiona przez Dyrektora Centralnego Ośrodka Badawczo-Rozwojowego POLAM dnia 31 grudnia 1980 r.
 jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1981 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 5/1981 poz. 26)

Tablica 1

Postać wprowadzanego pierwiastka	Masa, g
Tlenek glinowy Al_2O_3	0,0189
Tlenek srebra Ag_2O	0,0107
Proszek arsenu As	0,0100
Proszek kadmu Cd	0,0100
Proszek bizmutu Bi	0,0100
Tlenek kobaltowo-kobaltowy Co_3O_4	0,0136
Tlenek chromowy Cr_2O_3	0,0146
Tlenek miedziowy CuO	0,0125
Tlenek żelazowy Fe_2O_3	0,0143
Tlenek magnezowy MgO	0,0166
Proszek manganu Mn	0,0100
Tlenek niklawy NiO	0,0127
Tlenek ołowiany PbO	0,0108
Proszek antymonu Sb	0,0100
Dwutlenek krzemu SiO_2	0,0214
Tlenek cynowy SnO_2	0,0127
Molibden Mo-podłoże	9,8400

Wzorzec podstawowy A służy do uzyskania czterech właściwych wzorców roboczych przez odpowiednie jego rozcieńczenie czystym proszkiem molibdenu. Skład wzorców roboczych podano w tabl. 2.

Tablica 2

Wzorzec wyjściowy, g	Molibden jako podłoże, g	Otrzymane stężenie wzorców roboczych, %	Oznakowanie wzorców roboczych
0,3 (A)	0,7	0,03	Mo-1
0,1 (A)	0,9	0,01	Mo-2
0,1 (Mo-1)	0,9	0,003	Mo-3
0,1 (Mo-2)	0,9	0,001	Mo-4

W celu przygotowania wzorca podstawowego A należy do czystego proszku molibdenowego jako podłoża dodać następujące metale w postaci proszków: arsen, bizmut, kadm, mangan, antymon oraz tlenki metali: srebra, glinu, kobaltu, chromu, miedzi, żelaza, magnezu, niklu, ołowiu, krzemu, cyny w ilościach podanych w tabl. 1. Do mieszaniny tej dodać alkoholu etylowego do uzyskania konsystencji papki i ucierać w moździerzu agatowym przez 3 h. Następnie po wysuszeniu w temperaturze $120^\circ C$ ucierać ponownie na sucho w ciągu 2 h. Na podstawie wzorca podstawowego A sporządzić wzorce robocze wg proporcji podanych w tabl. 2. Należy stosować te same warunki mieszania i ucierania jak przy przygotowaniu wzorca A. Sprawdzić jednorodność otrzymanych wzorców przez wykonanie kilkunastu zdjęć z oddzielnych odważek każdego wzorca w warunkach analitycznych opisanych w p. 5 i 6. Fotometrować zacinienie linii spektralnych każdego badanego pierwiastka oraz na wykresie ocenić rozrzut zacinień każdej linii w stosunku do wartości średniej.

5. Przygotowanie próbek i aparatury

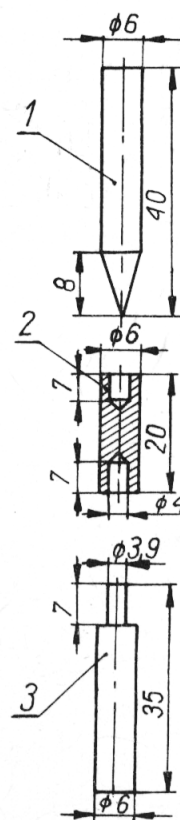
a) **Przygotowanie próbek.** Przygotować elektrody węglowe zgodnie z rysunkiem. Przed napełnieniem gotowych elektrod materiałem wzorcowym i badanym należy każdą parę tych elektrod przedpalić w łuku prądu zmiennego przy 12 A przez 20 s. Każdy z czterech wzorców roboczych oraz każdą próbkę badaną mieszać z proszkiem grafitowym w stosunku 1:1. Do proszku

grafitowego dodać uprzednio 4% chlorku sodowego, ażeby po wymieszaniu z próbką zawartość chlorku sodowego wynosiła w niej 2%. Proces mieszania grafitu z chlorkiem sodowym powinien trwać co najmniej 20 min, mieszanie próbki z grafitem co najmniej 10 min. Dla każdego wzorca i każdej próbki zmieszanej z grafitem przygotować po 3 odważki każda o masie 50 mg i umieścić je w kraterkach elektrod węglowych. Próbki w kraterkach należy ubić za pomocą płasko zakończzonego pręta molibdenowego. Po ubiciu materiał w kraterze elektrody powinien znajdować się co najmniej 0,5 mm poniżej krawędzi elektrody. Mieszanie z grafitem oraz napełnianie elektrod należy wykonać w identyczny sposób dla wszystkich wzorców i próbek badanych.

Przed wykonaniem zdjęć spektrograficznych wszystkie próbki w elektrodach należy wysuszyć w temperaturze $140^\circ C$ przez 2 h.

b) **Przygotowanie aparatury.** W celu wykonania zdjęć spektrograficznych należy stosować następujące warunki pracy aparatury spektralnej:

- szerokość szczeliny spektrografu PG-S-2 — 0,020 mm,
- oświetlenie szczeliny spektrografu PG-S-2 — trójsoczewkowe,
- przesłona na soczewce pośredniej -5,
- przerwa analityczna między elektrodami — 2 mm,
- wzbudzenie próbki w łuku prądu zmiennego 12 A,
- elektrody węglowe — elektroda dolna: długość 20 mm, średnica 6 mm, drażona obustronnie, krater o średnicy 4 mm i głębokości 7 mm, elektroda górna: długość 40 mm zatoczona na stożek o kącie wierzchołkowym 40° , czas przedpalenia 20 s w łuku prądu zmiennego 12 A.



BN-80/0897-01

Kształt i układ elektrod przy oznaczaniu zanieczyszczeń w proszku molibdenowym:

- 1 — elektroda górna, 2 — elektroda dolna z badaną próbką, 3 — wspornik dla dolnej elektrody

- czas ekspozycji próbek — 50 s, bez przedpalenia,
- szerokość szczeliny mikrofotometru — GII firmy Zeiss — 0,03 mm,
- wysokość szczeliny mikrofotometru GII firmy Zeiss — 16 mm,
- pomiary wychyleń galwanometru na skali W.

6. Wykonanie oznaczania. Po ustawieniu spektrografu wg p. 5 i założeniu kasety z płytą fotograficzną przystąpić do wykonywania zdjęć próbek wzorcowych i badanych przygotowanych wg p. 5. W statywie spektrografu umieszczać kolejno elektrody: dolną z materiałem badanym oraz górną w taki sposób, aby dla każdej pary elektrod zachować koncentryczność ustawienia względem siebie oraz ustawienie przerwy analitycznej o wartość 2 mm w osi optycznej układu oświetlającego. Każdą próbkę wzbudzać przez 50 s w łuku prądu zmiennego przy 12 A. Wykonać kolejno trzykrotnie widmo każdego wzorca oraz analizowanej próbki. Po zarejestrowaniu widm wszystkich wzorców i próbek poddać płytę spektrograficzną obróbce fotograficznej. Wywoływać w kąpeli A71 w temperaturze 20°C przez 5 min, poruszając lekko kuwetą z roztworem w celu spowodowania równomiernego ruchu wywoływacza po całej powierzchni płyty. Po 5 min przerwać wywoływanie przez zanurzenie płyty na 20 s w 4-procentowym roztworze kwasu octowego. Zahartować płytę przez 2 s w nasyconym roztworze ałunu chromowo-potasowego. Utrwalać w roztworze utrwalacza przez 10 ÷ 15 min, płukać w bieżącej wodzie przez 15 ÷ 20 min oraz jednocześnie w wodzie destylowanej.

Suszyć w temperaturze pokojowej lub za pomocą suszarki w temperaturze nie wyższej niż 35°C. Za pomocą mikrofotometru zmierzyć zaczernienia linii spektralnych poszczególnych pierwiastków w widmach wzorców i próbek zarejestrowanych na płycie spektrograficznej.

Pomiary zaczernień wykonać dla linii przy długościach fal podanych w tabl. 3.

Wartości zaczernień linii spektralnych odczytać na skali W.

Tablica 3

Pierwiastek	Długość fali, nm
Glin	257,50
Srebro	328,07
Arsen	234,98
Bizmut	306,77
Kadm	326,11
Kobalt	242,49
Chrom	283,50
Miedź	282,44; 327,40
Żelazo	248,43
Magnez	277,60
Mangan	294,90
Nikiel	305,08
Ołów	283,31
Antymon	259,81
Krzem	251,92
Cyna	284,00

7. Obliczanie wyników. Z wartości zaczernień linii pierwiastków w próbkach wzorcowych należy sporządzić dla każdego pierwiastka krzywe wzorcowe odkładając na papierze pół logarytmicznym na osi liniowej wartości zaczernień linii spektralnych ze skali W, na osi logarytmicznej stężenie pierwiastka w procentach. Na podstawie pomiarów wartości zaczernień linii spektralnych pierwiastków w próbkach badanych odczytać z krzywych wzorcowych zawartości procentowe tych pierwiastków.

Przy sporządzaniu krzywych wzorcowych i wyznaczaniu zawartości oznaczanych pierwiastków należy przyjąć wartości średnie z fotometrowania trzech widm wzorców i trzech widm próbek.

8. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać:

- przy zawartości pierwiastków
 - do 0,001% — 0,0005%,
 - powyżej 0,001 do 0,01% — 0,001%,
 - powyżej 0,01 do 0,03% — 0,005%.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Centralny Ośrodek Badań i Rozwoju POLAM.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-65/0897-01

a) wprowadzono kontrolę zanieczyszczeń pierwiastków metalicznych w molibdenie metodą spektralną,

b) rozszerzono liczbę oznaczeń pierwiastków metalicznych z 4 do 16: glin, srebro, arsen, bizmut, kadm, kobalt, chrom, miedź, żelazo, magnez, mangan, nikiel, ołów, antymon, krzem, cyna,

c) wprowadzono metodę kolorymetryczną oznaczania kobaltu,

d) zastąpiono oznaczenie wagowe sumy tlenków metali (R_2O_3) metodą spektralną,

e) wprowadzono równorzędną do metody polarograficznej metodę kolorymetryczną oznaczania niklu,

f) zaniechano oznaczania pozostałości po chlorowaniu z powodu wprowadzenia metody spektralnej oznaczania zanieczyszczeń metalicznych, których tlenki wchodziły w skład pozostałości po chlorowaniu.

3. Normy zagraniczne

USA ASTM E 315-71T Chemical analysis of molybdenum

4. Autorzy projektu normy — mgr Krystyna Czerwińska COBR-POLAM, mgr Jadwiga Czarycka — ZML-POLAM, mgr Wojciech Jaxa-Bykowski — COBR-POLAM.