

SZKŁO TECHNICZNE	NORMA BRANŻOWA	BN-84
	Analiza chemiczna szkła krzemionkowego i kwarcu	6855-13.01
	Oznaczanie zanieczyszczeń metalicznych metodą spektrochemiczną	Grupa katalogowa 0811

1. **Zasada metody** polega na roztworzeniu próbki mieliwa kwarcowego w kwasie fluorowodorowym, oddzieleniu krzemu od oznaczanych pierwiastków przez odpędzenie go w postaci lotnego czterofluorku krzemu  $\text{SiF}_4$ , po odparowaniu — na osadzeniu pozostałości na kolektorze grafitowym. Oznaczanie wymienionych pierwiastków wykonać metodą spektrografii emisyjnej.

### 2. Aparatura i przyrządy

a) Spektrograf kwarcowy, np. Q-24 firmy Zeiss: analityczny zakres widma  $220 \div 490$  nm.

b) Generator łuku prądu stałego jako źródło wzbudzenia.

c) Spektroprojektor dowolnego typu.

d) Mikrofotometr nierejestrujący, np. GII firmy Zeiss.

e) Wyłącznik do automatycznej regulacji czasu naświetlania albo stoper.

f) Komora grafitowa do rozpuszczania próbek.

g) Kuchenka grafitowa.

h) Tokarka do profilowania elektrod węglowych.

i) Moździerz agatowy.

j) Waga analityczna.

k) Waga torsyjna.

l) Parownice teflonowe pojemności  $10 \text{ cm}^3$ .

ł) Pręt wolframowy o średnicy 3,5, z płasko zakończonym końcem.

### 3. Odczynniki i materiały pomocnicze

a) Tlenek glinowy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

b) Węglan wapniowy  $\text{CaCO}_3$ .

c) Tlenek tytanowy  $\text{TiO}_2$ .

d) Tlenek magnezowy  $\text{MgO}$ .

e) Węglan manganawy  $\text{MnCO}_3$ .

f) Tlenek miedziowy  $\text{CuO}$ .

g) Tlenek żelazowy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

h) Tlenek berylowy  $\text{BeO}$ .

i) Węglan strontowy  $\text{SrCO}_3$ .

j) Tlenek cyrkonowy  $\text{ZrO}_2$ .

k) Złoto Au.

l) Tlenek germanowy  $\text{GeO}_2$ .

ł) Tlenek chromowy  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

m) Azotan ołowiawy  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

n) Węglan barowy  $\text{BaCO}_3$ .

o) Tlenek cynowy  $\text{SnO}_2$ .

p) Tlenek galowy  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

r) Srebro Ag.

s) Nikiel Ni.

t) Proszek grafitowy RW-A firmy Ringsdorf.

u) Chlorek sodowy NaCl.

v) Pręty węglowe o średnicy 6 mm,  $l = 200$  mm, typ RWO03 firmy Ringsdorf Werke.

w) Płyty fotograficzne WU2 firmy ORWO,  $9 \times 24$  cm.

x) Wywoływacz Repro -A 71 firmy ORWO.

y) Utwalacz uniwersalny kwaśny.

z) Kwas fluorowodorowy HF.

4. **Przygotowanie wzorców.** Sporządzić wzorzec podstawowy A zawierający po 0,1% każdego z badanych pierwiastków, przeliczając wprowadzony dodatek na metal w stosunku do proszku grafitowego. Wprowadzić badane pierwiastki do proszku grafitowego jako podłoża. Skład wzorca A, podano w tabl. 1.

Tablica 1

Wzorzec podstawowy obliczenia w odniesieniu do 5 g proszku grafitowego	
pierwiastek lub związek	wprowadzona ilość g
tlenek glinowy $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,0094
węglan wapniowy $\text{CaCO}_3$	0,0124
tlenek tytanowy $\text{TiO}_2$	0,0083
tlenek magnezowy $\text{MgO}$	0,0084
węglan manganawy $\text{MnCO}_3$	0,0104
tlenek miedziowy $\text{CuO}$	0,0062
tlenek żelazowy $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,0072
tlenek berylowy $\text{BeO}$	0,0138
złoto Au	0,0050
tlenek germanowy $\text{GeO}_2$	0,0072
tlenek chromowy $\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,0073
azotan ołowiawy $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,0077
węglan barowy $\text{BaCO}_3$	0,0071
tlenek cynowy $\text{SnO}_2$	0,0063
tlenek galowy $\text{Ga}_2\text{O}_3$	0,0067
srebro Ag	0,0050
nikiel Ni	0,0050
proszek grafitowy	4,8768

Wzorzec A jest podstawą do uzyskania dalszych wzorców roboczych przez odpowiednie jego rozcieńczenie proszkiem grafitowym.

Zgłoszona przez Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy POLAM  
Ustanowiona przez Dyrektora Centralnego Ośrodka Badawczo-Rozwojowego POLAM dnia 4 kwietnia 1984 r.  
jako norma obowiązująca od dnia 1 października 1984 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 8/1984 poz. 16)

Skład wzorców roboczych podano w tabl. 2.

Tablica 2

Wzorzec wyjściowy g	Proszek grafitowy jako podłoże g	Otrzymane stężenie pierwiastków Me, %	Oznakowanie wzorców roboczych
0,1 A	0,9	0,01	W-1
0,3 W-1	0,7	0,003	W-2
0,1 W-1	0,9	0,001	W-3
0,3 W-3	0,7	0,0003	W-4
0,1 W-3	0,9	0,0001	W-5

W celu sporządzenia wzorca podstawowego A przygotować materiały wyjściowe przez suszenie proszku grafitowego oraz związków badanych pierwiastków w temperaturze 120°C do stałej masy. Następnie odważone na wadze analitycznej (dokładność ważenia 0,0002 g) ilości pierwiastków lub związków zgodnie z tabl. 1 ucierać w moździerz agatowym, zaczynając od związków najbardziej twardych, np. tlenek glinowy, tlenek chromowy, dodając do nich kolejne pierwiastki lub związki o coraz mniejszej twardości. Połączyć mieszaniny oznaczanych pierwiastków lub związków z podłożem proszku grafitowego, dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu fluorowodorowego i odparować do sucha na kuchence grafitowej. Mieszaninę tę mieszać w ciągu 1 h, następnie dodać alkohol etylowy do utrzymania konsystencji papki i mieszać przez 3 h, uzupełniając odparowany alkohol. Po odparowaniu alkoholu w temperaturze 70°C i wysuszeniu wzorca w suszarce w temperaturze 140°C, ucierać powtórnie na sucho przez 1 h.

Wzorce robocze przygotować przez rozcieńczenie wzorca A proszkiem grafitowym wg tabl. 2. Proszek grafitowy powinien zawierać 4% chlorku sodowego. Czas mieszania grafitu z chlorkiem sodowym powinien wynosić 20 min.

Każdy wzorzec roboczy należy przygotować w taki sam sposób, jak wzorzec podstawowy A. Sprawdzić jednorodność wzorców roboczych, wykonując serię zdjęć z kilkunastu oddzielnych odważek każdego wzorca w warunkach opisanych w p. 6 i 7.

### 5. Przygotowanie próbek i aparatury

**a) Przygotowanie próbek.** Próbkę badanego materiału utrzeć wg ark. 00. Odważyć 1 g proszku szkła krzemionkowego lub kwarcu, umieścić w parownicy teflonowej i roztworzyć w 5 cm<sup>3</sup> kwasu fluorowodorowego. Proces roztworzenia prowadzić w temperaturze 100°C w komorze grafitowej w ciągu 3 h. Po roztworzeniu próbki, odpędzić krzem w postaci lotnego SiF<sub>4</sub> do objętości 0,5 cm<sup>3</sup> na kuchence grafitowej. Następnie dodać 100 mg proszku grafitowego zawierającego 4% chlorku sodowego i odparować do sucha. Pozostałość należy suszyć w temperaturze 140°C przez 1 h i ucierać w moździerz agatowym przez 30 min. Tak przygotowaną próbkę poddać analizie spektralnej. Równoległe z każdą serią oznaczeń wykonać ślepą próbę, której wartość odejmować od wartości próbek badanych.

Dla każdego wzorca i każdej próbki badanej przygotować po 3 równoległe odważki, każda o masie 20 mg i umieścić je w kraterkach elektrod węglowych. Elektrody węglowe przygotować wg poz. b). Za pomocą

pręta wolframowego (o średnicy 3,5 mm) z płasko zakończonym końcem ubić próbkę w elektrodzie. Po ubiciu materiał w kraterze elektrody powinien znajdować się co najmniej 0,5 mm poniżej krawędzi elektrody.

Ucieranie, mieszanie z grafitem i napełnienie nim elektrod powinno być przeprowadzone w identyczny sposób dla wszystkich wzorców i analizowanych próbek.

Przed wykonaniem zdjęć, elektrody napełnione materiałem wzorcowym i badanym należy wysuszyć w suszarce w temperaturze 140°C, w ciągu 2 h.

**b) Przygotowanie aparatury.** W celu otrzymania spektrogramów należy stosować następujące warunki pracy aparatury spektralnej:

- szerokość szczeliny spektrografu, np. Q-24 — 0,01 mm,
- trójsozwekowe oświetlenie szczeliny spektrografu,
- filtr trójstopniowy na szczelinie spektrografu,
- przesłona na soczewce pośredniej — 5,
- międzeelektrodowa przerwa analityczna 2 mm,
- wzbudzenie próbek w łuku prądu stałego 10 A,
- elektrody węglowe — elektroda dolna: o długości 20 mm, o średnicy 6 mm, w kształcie kieliszka z kraterkiem o średnicy 4 mm i głębokości 5 mm, którego nóżka o grubości 2 mm i długości 5 mm spełnia rolę izolatora nie pozwalającego na rozpraszanie ciepła, elektroda górna: o długości 40 mm zatoczona na stożek o kącie wierzchołkowym 40°,
- czas ekspozycji próbek — 30 s, bez przedpalenia,
- szerokość szczeliny mikrofotometru, np. GII — firmy Zeiss — 0,03 mm,
- wysokość szczeliny mikrofotometru — 12 mm,
- pomiary wychyleń galwanometru na skali W.

**6. Wykonanie oznaczania.** Po ustawieniu spektrografu wg p. 5 oraz założeniu kasety z płytą fotograficzną, przygotowane wg p. 5 elektrody z próbkami wzorcowymi i badanymi zamocowywać kolejno w statywie spektrografu tak, aby za każdym razem elektroda dolna i górna były ustawione koncentrycznie względem siebie oraz aby przerwa analityczna wynosiła 2 mm i znajdowała się w osi optycznej układu oświetlającego spektrografu. Następnie wzbudzić próbkę w ciągu 60 s, włączając przez wyłącznik zegarowy generator łuku prądu stałego. Wykonać na przemian, kolejno, trzykrotnie widmo każdego wzorca analizowanej próbki i ślepej próby poprzez filtr trójstopniowy. Po zarejestrowaniu widm wszystkich przygotowanych wzorców i próbek, poddać płytę procesowi obróbki fotograficznej. Temperatura wywoływacza A71 powinna wynosić +20°C, czas wywoływania — 60 s. Podczas wywoływania należy zapewnić ciągły i równomierny ruch wywoływacza po całej powierzchni płyty. Po 60 s przerwać wywoływanie zanurzając płytę na 20 s w 4-procentowym roztworze kwasu octowego, następnie garbować płytę w nasyconym roztworze azynu chromopotasowego w ciągu 20 s. Zanurzyć w utrwalczu na 10 ÷ 15 min, płukać w bieżącej wodzie w ciągu 15 ÷ 20 min, następnie, jednorazowo, w wodzie destylowanej i suszyć w sposób naturalny na powietrzu lub za pomocą su-

szarki w temperaturze nie wyższej niż 35°C. W zarejestrowanych na płycie spektralnej widmach próbek wzorcowych i badanych mierzyć zaczernienia linii spektralnych pierwiastków wg długości fal podanych w tabl. 3.

Pomiary wykonać za pomocą mikrofotometru ustawionego wg p. 5.

Wartości zaczernień linii spektralnych odczytać na skali W.

Tablica 3

Pierwiastek	Stopień osłabiacza	Długość fali, nm
glin	100	256,7
żelazo	50	248,7
miedź	10	327,2
tytan	50	308,8
magnez	10	280,2
mangan	50	257,6
wapń	50	317,9
beryl	50	234,8
cyrkon	100	257,1
złoto	100	267,5
german	50	265,1
ołów	100	283,3
stront	100	460,7
cyna	100	283,9
gal	50	294,3
nikiel	100	305,0
srebro	10	328,0
bar	50	493,4

**7. Obliczanie wyników.** Z wartości zaczernień linii pierwiastków w próbkach wzorcowych sporządzić dla każdego pierwiastka krzywe wzorcowe, odkładając na papierze półlogarytmicznym na osi liniowej wartości zaczernień linii spektralnych na skali W, na osi logarytmicznej stężenie pierwiastka w procentach.

Na podstawie pomiarów wartości zaczernień linii spektralnych pierwiastków w próbkach badanych od-

czytać z krzywych wzorcowych zawartości procentowe tych pierwiastków.

Przy sporządzaniu krzywych wzorcowych i wyznaczaniu zawartości oznaczanych pierwiastków posługiwać się wartościami średnimi z fotometrowań trzech zdjęć wzorców i próbek.

Stężenie pierwiastka w próbce szkła krzemionkowego lub kwarcu ( $x$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$x = \frac{a(b-c)}{d}$$

w którym:

$a$  — odważka wyjściowa proszku grafitowego (100 mg),

$b$  — zawartość pierwiastka w koncentracji analizowanej próbki, %,

$c$  — zawartość ślepej próby, %,

$d$  — odważka szkła krzemionkowego lub kwarcu, mg.

Przeliczyć stężenie pierwiastka na tlenki, stosując następujące mnożniki:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 1,88	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 1,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 1,43	GeO <sub>2</sub> — 1,44
CuO — 1,25	PbO — 1,07
TiO <sub>2</sub> — 1,66	SrO — 1,18
MgO — 1,66	SnO <sub>2</sub> — 1,26
MnO — 1,29	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 1,34
CaO — 1,39	NiO — 1,27
BeO — 2,77	Ag <sub>2</sub> O — 1,07
ZrO <sub>2</sub> — 1,35	BaO — 1,11

**8. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń** nie powinny przekraczać:

— przy zawartości pierwiastków powyżej 0,001 do 0,01 —  $\pm 0,0005\%$ ,

— przy zawartości pierwiastków od 0,0001 do 0,001 —  $\pm 0,00007\%$ .

K O N I E C

#### INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy POLAM, Warszawa.

2. Autorzy projektu normy — mgr Wojciech Jaxa-Bykowski i Ryszard Masiak — Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy POLAM, Warszawa.