

MATERIAŁY CERAMICZNE	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-88
	Badania zawartości zanieczyszczeń w tlenku glinu wysokiej czystości na spieki przeświecające	3061-30/02
	Oznaczanie zanieczyszczeń metalicznych metodą spektrograficzną	Grupa katalogowa 0819

1. Zakres stosowania metody. Metodę stosuje się do oznaczania wapnia, żelaza, ołowiu, cyny, miedzi, krzemu, tytanu, magnezu, manganu w tlenku glinu odmiany α wysokiej czystości, stosowanym na spieki przeświecające.

2. Oznaczalność. Najmniejsza ilość wapnia, miedzi, krzemu, tytanu, magnezu, manganu, ołowiu, cyny, żelaza jaką można oznaczyć w warunkach wykonania oznaczania wg p. 9 wynosi 0,0005% przy zastosowaniu wzorców, do których przygotowania użyto tlenku glinowego o czystości 99,9999% jako podłoża. Przy zastosowaniu tlenku glinowego o czystości 99,999% najmniejsza ilość wymienionych pierwiastków jaką można oznaczyć wynosi 0,001%.

3. Zasada metody. Badane próbki tlenku glinu oraz próbki wzorcowe zmieszane z proszkiem grafitowym, zawierające chlorek sodowy umieszcza się w kraterkach elektrod węglowych i wzbudza w łuku prądu stałego. Widma badanych próbek i wzorców są rejestrowane na wspólnej płycie fotograficznej. Na podstawie pomiarów fotometrycznych zaczernień linii pierwiastków w próbkach wzorcowych wykreśla się krzywe wzorcowe, z których następnie znajduje się stężenie pierwiastków w badanych próbkach.

4. Wytyczne ogólne dotyczące szkła laboratoryjnego. W analizie należy stosować szkło laboratoryjne kwarcowe. Szkło należy myć roztworem detergentu, ciepłą wodą, kwasem azotowym stężonym, wodą destylowaną i następnie wodą podwójnie destylowaną.

5. Odczynniki i materiały pomocnicze. Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować wyłącznie odczynniki o specjalnej czystości:

- a) węgiel wapniowy CaCO_3 ,
- b) tlenek miedziowy CuO ,
- c) dwutlenek krzemu SiO_2 ,
- d) dwutlenek tytanu TiO_2 ,
- e) tlenek magnezowy MgO ,
- f) tlenek ołowiany PbO ,
- g) tlenek manganowo-manganowy Mn_3O_4 ,
- h) tlenek cynawy SnO ,
- i) tlenek żelazowy Fe_2O_3 ,
- j) chlorek sodowy NaCl ,

k) tlenek glinowy Al_2O_3 czystości 99,9999% lub 99,999% jako podłoże do przygotowania wzorców,

l) proszek grafitowy, np. typ RWA firmy Ringsdorf — RFN,

ł) pręty węglowe \varnothing 6 mm, np. typ RW003 firmy Ringsdorf — RFN lub SU-324 firmy Topolczany — CSRS,

m) płyty fotograficzne, np. WU2 firmy ORWO,

n) wywoływacz 9×24 cm, np. Repro A71 firmy ORWO,

o) utrwalacz uniwersalny, kwaśny,

p) kwas octowy, roztwór 4-procentowy jako kąpiel przerywająca,

r) ałun chromowo-potasowy, roztwór nasycony, jako kąpiel hartująca.

6. Aparatura i przyrządy

a) Spektrograf kwarcowy średniej dyspersji, np. Q-24 firmy Zeiss-Jena analityczny zakres widma $220 \div 450$ nm

b) Generator łuku prądu stałego jako źródło wzbudzenia.

c) Spektroprojektor dowolnego typu.

d) Mikrofotometr nierejestrujący, np. G11 firmy Zeiss-Jena.

e) Wyłącznik do automatycznej regulacji czasu naświetlania albo stoper.

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

g) Moździerz korundowy.

h) Waga torsyjna.

i) Suszarka laboratoryjna do temperatury 250°C .

k) Tygle kwarcowe pojemności $25 \div 30$ cm³.

7. Przygotowanie wzorców. Sporządzić wzorec podstawowy A zawierający po 0,1% każdego z badanych pierwiastków, przeliczając wprowadzony dodatek na metal w stosunku do tlenku glinowego o czystości 99,9999% lub 99,999%.

Wprowadzić badane pierwiastki do tlenku glinowego jako podłoża. W przypadku badań rozjemczych wzorce powinny być wykonane z tego samego tlenku glinowego.

Skład wzorca A podano w tabl. 1.

Zgłoszona przez Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy POLAM
Ustanowiona przez Dyrektora Centralnego Ośrodka Badawczo-Rozwojowego POLAM dnia 20 maja 1988 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1989 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 9/1988, poz. 23)

Tablica 1

Wzorzec podstawowy obliczenia w odniesieniu do 5 g proszku tlenku glinowego	
pierwiastek lub związek	wprowadzona ilość, g
węglan wapniowy CaCO ₃	0,0124
tlenek miedziowy CuO	0,0062
dwutlenek krzemu SiO ₂	0,01070
dwutlenek tytanu TiO ₂	0,0083
tlenek magnezowy MgO	0,0084
tlenek ołowiaowy PbO	0,0054
tlenek manganowo-manganowy Mn ₃ O ₄	0,0070
tlenek cynawy SnO	0,0056
tlenek żelazowy Fe ₂ O ₃	0,0072
tlenek glinowy Al ₂ O ₃	4,9550

Wzorzec A jest podstawą do uzyskania dalszych wzorców roboczych przez odpowiednie jego rozcieńczenie czystym tlenkiem glinowym.

Skład wzorców roboczych podano w tabl. 2.

Tablica 2

Wzorzec wyjściowy, g	Tlenek glinowy jako podłoże, g	Otrzymane stężenie pierwiastków, %	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
0,5 W-3	0,5	0,0005	W-4
0,1 W-3	0,9	0,0001	W-5

W celu sporządzenia wzorca podstawowego A należy przygotować materiały wyjściowe przez suszenie proszku tlenku glinowego 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 moździerzu korundowym zaczynając od związków najtwardszych, np. tlenek ołowiaowy, tlenek miedziowy, dodając do nich kolejno pierwiastki lub związki o coraz mniejszej twardości.

Tlenek glinowy należy ucierać w oddzielnym moździerzu. Połączyć mieszaniny oznaczanych pierwiastków lub związków z podłożem tlenku glinowego, mieszać w ciągu 1 h, następnie dodać alkohol etylowy do otrzymania 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 należy przygotować przez rozcieńczenie wzorca A tlenkiem glinowym wg tabl. 2. 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 wg p. 6 i 7.

8. Przygotowanie próbek i aparatury

a) Przygotowanie próbek. Każdą próbkę badaną oraz każdą próbkę wzorcową należy wymieszać z proszkiem grafitowym w stosunku 1:1. Proszek grafitowy powinien zawierać 4% chlorku sodowego. Czas mieszania

grafitu z chlorkiem sodowym powinien wynosić 20 min, czas mieszania grafitu z próbką — co najmniej 10 min. Próbki badane i próbki wzorcowe należy wysuszyć w suszarce w temperaturze 140°C, w ciągu 2 h.

Dla każdego wzorca i każdej próbki zmieszanej z grafitem należy przygotować po 3 równoległe odważki, każda o masie 30 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 kraterku 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.

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

- szerokość szczeliny spektrografu, np. Q-24 — 0,01 mm,
- trójsozawkowe oświetlenie szczeliny spektrografu,
- filtr trójstopniowy na szczelinie spektrografu,
- przesłona na soczewce pośredniej — 5,
- międzyelektrodowa przerwa analityczna — 2 mm,
- wzbudzenie próbek w łuku prądu stałego — 10 A,
- elektrody węglowe — elektroda dolna: długości 20 mm, średnicy 6 mm, w kształcie kieliszka z kraterkiem średnicy 4 mm i głębokości 5 mm, którego nóżka grubości 2 mm i długości 5 mm spełnia rolę izolatora nie pozwalającego na rozproszenie ciepła; elektroda górna: długości 40 mm, zatoczona na stożek o kącie wierzchołkowym 40°,
- czas ekspozycji próbek — 30 s, bez przedpalenia,
- szerokość szczeliny mikrofotometru, np. G11 firmy Zeiss — 0,03 mm,
- wysokość szczeliny mikrofotometru — 12 mm,
- pomiary wychyleń galwanometru na skali W.

9. Wykonanie oznaczania. Po ustawieniu spektrografu wg p. 8 oraz założeniu kasety z płytą fotograficzną, przygotowane wg p. 7 i 8 elektrody z próbkami wzorcowymi i badanymi należy zamocować kolejno w statywie spektrografu tak, aby za każdym razem elektroda dolna i górna była ustawiona koncentrycznie względem siebie oraz aby przerwa analityczna wynosiła 2 mm i znajdowała się w osi optycznej układu oświetlającego spektrografu. Następnie wzbudzić próbkę w ciągu 30 s, włączając przez wyłącznik zegarowy generator łuku prądu stałego. Wykonać na przemian, kolejno trzykrotnie widmo każdego wzorca oraz analizowanej próbki 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% roztworze

kwasu octowego, następnie garbować płytę w nasyconym roztworze ałunu chromowo-potasowego w ciągu 20 s. Zanurzyć w utrwalaczu na $10 \div 15$ min, następnie jednorazowo w wodzie destylowanej i suszyć w sposób naturalny na powietrzu lub za pomocą suszarki w temperaturze nie wyższej niż 35°C . W zarejestrowanych na płycie spektralnej widmach próbek wzorcowych i badanych mierzyć zaczernienia linii spektralnych pierwiastków według długości fal podanych w tabl. 3.

Pomiary należy wykonać za pomocą mikrofotometru ustawionego wg p. 6. Wartości zaczernień linii spektralnych odczytać na skali W.

Tablica 3

Pierwiastek	Stopień osłabiacza	Długość fali, nm
wapń	10	422,6
krzem	50	288,1
miedź	10	327,3
tytan	50	323,4
magnez	10	280,2
ołów	100	283,3
mangan	10	279,8
cyna	100	283,9
żelazo	50	248,8

10. Obliczanie wyników. Z wartości zaczernień linii pierwiastków w próbkach wzorcowych należy sporzą-

dzić, dla każdego pierwiastka, krzywe wzorcowe odkładając na papierze półlogarytmicznym 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 posługiwać się wartościami średnimi z fotometrowań trzech zdjęć wzorców i próbek.

Przeliczyć stężenie pierwiastka na tlenki, stosując następujące mnożniki:

CaO — 1,39

SiO₂ — 2,14

CuO — 1,25

TiO₂ — 1,66

MgO — 1,66

PbO — 1,07

MnO — 1,27

SnO₂ — 1,26

Fe₂O₃ — 1,43

11. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać:

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

— przy zawartości pierwiastków od 0,0005 do 0,001 — $\pm 0,0001\%$.

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.