

Hutnictwo Żelaza i Stali	NORMA BRANŻOWA	BN-70/0602-16
	Analiza chemiczna stali.	
	Oznaczanie małych zawartości niklu /do 0,10%/	

1. WSTĘP

1.1 Przedmiot normy Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości niklu metodą fotometryczną i metodą polarograficzną.

1.2 Zakres stosowania metod Metody należy stosować dla wszystkich gatunków stali zawierających do 0,10% niklu.

2. METODY OZNACZANIA

2.1 Metoda fotometryczna

2.1.1. Zarządza oznaczania Rozpuszczenie próbki, wytworzenie żółto zabarwionego kompleksowego połączenia dwumetyloglioksyanu niklu w chloroformie, reekstrakcja niklu do fazy wodnej za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego, wytworzenie czerwonego połączenia kompleksowego niklu z dwumetyloglioksydem w środowisku słabo amoniakalnym, w obecności wody bromowej, pomiar absorpcji.

2.1.2 Aparatura

Fotometr lub spektrofotometr z pełnym wyposażeniem.

2.1.3. Odczynniki i roztwory

- a/ Kwas solny /1,18/ i roztwory 1+4, oraz 0,5 n
- b/ Kwas azotowy /1,4/
- c/ Kwas siarkowy /1,83/, roztwór 1+1 i 1+5
- d/ Winiian amonowy, roztwór 20-procentowy
- e/ Dwumetyloglioksyd, roztwór 1-procentowy w alkoholu etylowym
- f/ Chloroform
- g/ Amoniak /0,91/ roztwór 1+1 i 2+98
- h/ Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10-procentowy
- i/ Woda bromowa, roztwór nasycony
- j/ Siarczany żelazowy bezwodny $Fe_2/SO_4/3$, stały
- k/ Wzorcowe roztwory niklu, przygotowane z niklu metalicznego o zawartości min. 99,95% Ni lub z siarczany amonowo-niklowego $NH_4/2$ Ni $/SO_4/2 \cdot 6H_2O$.

R o z t w ó r A : 1 g niklu metalicznego rozpuścić w zlewce pojemności 250 ml w 30 ml kwasu siarkowego /1+5/, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, dopełnić wodą do kreski, wymieszać dokładnie.

1 ml roztworu A zawiera 0,001 g Ni

W przypadku sporządzania roztworu wzorcowego z siarczany amonowo-niklowego odważyć 6,7300 g $/NH_4/2$ Ni $/SO_4/2 \cdot 6H_2O$, rozpuścić w wodzie z dodatkiem 2 ml H_2SO_4 /1,83/ i rozcieńczyć roztwór wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml.

Po dopełnieniu wodą do kreski wymieszać dokładnie.

1 ml roztworu zawiera 0,001 g Ni.

INSTYTUT METALURGII ŻELAZA

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem Nr 46/70 z dnia 22.X.1970 r. jako norma obowiązująca w zakresie badań od dnia 1.IV.1971 r.

R o z t w ó r B : 100 ml roztworu A rozcieńczyć wodą do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml.

1 ml roztworu zawiera 0,0001 g Ni

Wszystkie stosowane odczynniki powinny mieć stopień czystości ch.cz. W przypadku braku odczynników o stopniu czystości ch.cz. dopuszcza się stosowanie odczynników o stopniu czystości cz.d.a. W czasie wykonywania oznaczania i do sporządzania roztworów stosować wodę destylowaną.

2.1.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej

Do 6 kolbek pomia o tych pojemności 200 ml odmierzyć za pomocą mikrobiurety następujące ilości roztworu wzorcowego B:

0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ml

Do każdej kolby dodać po 1,9 g bezwodnego siarczynu żelazowego, dodać mieszaniny kwasów do rozpuszczania, postępując dalej wg p. 2.1.5.-

Na podstawie uzyskanych odczytów absorpcji i obliczonych zawartości niklu wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych wartości absorpcji a na osi odciętych odpowiadające im zawartości niklu w gramach.

2.1.5. Wykonanie oznaczania

0,5 g próbki odważonej z dokładnością do 0,0002 g umieścić w zlewce pojemności 250 ml, rozpuścić w 15 ml kwasu solnego /1,18/ z dodatkiem 5 ml kwasu azotowego /1,4/ i odparować do małej objętości. Dodać 20 ml kwasu siarkowego /1+1/ i odparować do ukazania się dymów SO_3 . Po oziębieniu rozpuścić siarczany, dodając 20 ml kwasu solnego /1+4/, przenieść zawartość zlewki do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, oziębic, dopełnić do kreski wodą, wymieszać. W przypadku wypadnięcia osadu należy przesączyć roztwór przez suchy, średni sączek. Z uzyskanego przesączu odebrać 50 ml roztworu do zlewki pojemności 250 ml, dodać 10 ml winianu amonowego i zalkalizować amoniakiem /1+1/ wobec papierka lakmusowego.

Mały kawałek papierka należy wrzucić do zlewki, obserwując zmianę jego zabarwienia z czerwonej na niebieską podczas energicznego mieszania roztworu, do którego dodaje się z wkraplacza amoniaku.

Po przeniesieniu zawartości zlewki do rozdzielacza pojemności 100 ml dodać 1 ml chlorowodoru hydroksyloaminy, 10 ml dwumetylogliksymu, 10 ml chloroformu i wytrząsać w ciągu 2 minut. Warstwę organiczną po rozdzieleniu się faz przenieść do drugiego rozdzielacza pojemności 50 ml, do oddzielonej warstwy nieorganicznej dodać 10 ml chloroformu i wytrząsać w ciągu 1 minuty. Oczekać do rozdzielenia się faz.

Połączone ekstrakty organiczne wytrząsać następnie z 10 ml amoniaku /2+98/ w rozdzielaczu pojemności 50 ml. Po rozdzieleniu się faz przenieść warstwę organiczną do drugiego rozdzielacza pojemności 50 ml, dodać 10 ml kwasu solnego 0,5 n i wytrząsać w ciągu 1 minuty. Nikiel przechodzi w tych warunkach z fazy chloroformowej do wodnej. Powtórzyć reekstrakcję dodając 5 ml kwasu solnego 0,5 n. Uzyskany kwaśny roztwór niklu przenieść do kolbki pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 10 ml dwumetylogliksymu, 2 ml wody bromowej i po upływie 1 minuty, 20 ml amoniaku /1+1/. Po uzupełnieniu wodą do kreski i wymieszaniu pozostawić roztwór na przeciąg 10-15 minut. Zmierzyć absorpcję w stosunku do wody, stosując w przypadku fotometru Pulfricha filtr świetlny s. 47, kufkę odpowiedniej grubości oraz lampę wolframową. W przypadku stosowania spektrofotometru pomiary absorpcji wykonać przy zastosowaniu długości fali 470 nm.

Równolegle z oznaczaniem należy przeprowadzić ślepą próbę z wszystkimi odczynnikami i uwzględnić jej wartość w końcowych obliczeniach na zawartość niklu.

2.1.6. Obliczanie wyników

Zawartość niklu /X/ obliczyć w procentach według wzoru:

$$X = \frac{b \cdot 100}{a}$$

w którym:

b - zawartość niklu odczytana z krzywej wzorcowej, g

a - odważka próbki, odpowiadająca pobranej części roztworu, g

2.1.7. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną trzech równoległych oznaczeń, których rozbieżności nie przekraczają niżej podanych wartości przy zawartości niklu:

	do	0,05%	0,003%
od 0,05	do	0,10%	0,005%

2.2 Metoda polarograficzna

2.2.1 Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki, skompleksowanie żelaza winianem sodowo-potasowym w środowisku alkalicznym, wytworzenie kompleksowego połączenia niklu z α - benzooinooksymem, ekstrakcja chloroformem.

Odparowanie chloroformu, zmineralizowanie pozostałości, pomiar polarograficzny.

2.2.2. Aparatura. Polarograf z pełnym wyposażeniem.

2.2.3. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas azotowy /1,4/ oraz roztwór 1+2

b/ α - benzooinooksym, 0,5 - procentowy roztwór w 0,25 n wodorotlenku sodowym

c/ Wodorotlenek sodowy, roztwór 10- procentowy

d/ Winian sodowo- potasowy, roztwór: 300 g odczynnika rozpuścić w 500 ml wody

e/ Chloroform

f/ Kwas siarkowy /1,83/

g/ Kwas nadchlorowy, 60- procentowy

h/ Kwas solny /1,18/, roztwór 1+1

i/ Siarczyny sodowy, roztwór nasycony na zimno

j/ Żelatyna, roztwór 0,25- procentowy, świeżo przygotowany

k/ Amoniak /0,91/

l/ Rtęć metaliczna

m/ Wzorcowe roztwory niklu, przygotowane z niklu metalicznego o zawartości min. 99,95% Ni.

R o z t w ó r A : 1 g niklu metalicznego rozpuścić w zlewce pojemności 250 ml w 30 ml kwasu siarkowego /1+5/, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, dopełnić wodą do kreski, wymieszać dokładnie.

1 ml roztworu A zawiera 0,001 g Ni

R o z t w ó r B : 100 ml roztworu A rozcieńczyć wodą do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml.

1 ml roztworu zawiera 0,0001 g Ni

Wszystkie stosowane odczynniki powinny mieć stopień czystości ch.cz. W przypadku braku odczynników o stopniu czystości ch.cz. dopuszcza się stosowanie odczynników o stopniu czystości cz.d.s.

W czasie wykonywania oznaczania i do sporządzania roztworów stosować wodę destylowaną.

2.2.4. Wykonanie oznaczania:

0,5 g próbki odważonej z dokładnością do 0,0002 g umieścić w zlewce pojemności 250 ml, rozpuścić w 20 ml kwasu azotowego /1+2/, odpędzić tlenki azotu przez gotowanie, Roztwór ostudzić, dodać 30 ml winianu sodowo - potasowego, 30 ml wodorotlenku sodowego, wymieszać i ustalić pH roztworu w granicach 11,3 - 12,3. W razie potrzeby dodawać kroplami 10-procentowy roztwór wodorotlenku sodowego aż do uzyskania wymienionego wyżej pH. Do roztworu dodać następnie 10 ml - benzooinooksymu i po wymieszaniu przenieść do rozdzielacza pojemności 250 ml, dodać 30 ml chloroformu i wytrząsać w ciągu 30 sekund. Czynność tę wykonać trzykrotnie. Po rozdzieleniu się faz, dolną warstwę chloroformową oddzielić od górnej zbierając każdorazowo do zlewki. Całkowitą ilość ekstraktu chloroformowego odparować do sucha.

Pozostałość po odparowaniu zalać 4 ml mieszaniny kwasu siarkowego /1,83/ i nadchlorowego w stosunku /1+1/ i ogrzewać do zaniku par kwasu siarkowego.

Pozostałość rozpuścić w 5 ml kwasu solnego /1+1/, przelać do kolbki pomiarowej pojemności 50 ml, rozcieńczyć za pomocą 5 ml wody, dodać 15 ml amoniaku /0,91/, wymieszać, dodać 4 ml nasyconego roztworu siarczyny sodowego i 1 ml roztworu żelatyny i dopełnić wodą do kreski.

Równolegle przygotować roztwór porównawczy w następujący sposób: odpipetować 4 ml roztworu wzorcowego niklu B do zlewki pojemności 100 ml, odparować do sucha. Pozostałość rozpuścić w 4 ml kwasu solnego /1+1/, przelać do kolbki pomiarowej pojemności 50 ml, rozcieńczyć za pomocą 5 ml wody, dodać 15 ml amoniaku /0,91/ i wymieszać. Do roztworu dodać następnie 4 ml siarczyny sodowego, 1 ml 0,25 - procentowej żelatyny, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Część roztworu próbki badanej i porównawczej przenieść do naczynek polarograficznych i wykonać pomiar w zakresie potencjałów od - 0,8 do - 1,2 V.

2.2.5. Obliczanie wyników

Zawartość niklu /X/ obliczyć w procentach według wzoru:

$$X = \frac{a \cdot n \cdot k \cdot 100}{b \cdot g}$$

w którym:

- a - wysokość fali próbki badanej, w mm
- b - wysokość fali próbki porównawczej, mm
- n - ilość roztworu wzorcowego dodanego do próbki porównawczej, w ml
- k - stężenie roztworu wzorcowego, w g/ml
- g - odważka próbki, g

2.2.6. Wynik.

Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną trzech równoległych oznaczeń, których rozbieżności nie przekraczają niżej podanych wartości przy zawartości niklu:

	do 0,05%	0,003%
od	0,05 do 0,10%	0,005%

- K O N I E C -