HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	NORMA BRANŻOWA	BN-72/0602-29
	Analiza chemiczna surowców i produktów hutniczych Zasady stosowania fotometrii i spektrofotometrii	zamiast PN-52/H-04005
		Gr kat.III 09

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy Przedmiotem normy są wytyczne stosowania fotometrii i spektrofotometrii do analiz chemicznych produktów i surowców hutniczych.

1.2. Zakres normy Norma obejmuje: stosowane określenia i definicje, opis aparatury, ogólne wytyczne opracowywania metod fotometrycznych i spektrofotometrycznych oraz praktyczne wskazówki stosowania metod.

2 OKREŚLENIA I DEFINICJE

2.1. Metody fotometryczne są to metody analizy chemicznej, polegające na pomiarze wartości absorpcji /absorbancji/ lub transmisji /transmitancji/ badanego roztworu przy zastosowaniu fotometrów zaopatrzonych w filtry wydzielające z widma ciągłego światła wiązki promieniowania w przybliżeniu monochromatyczne.

2.2. Metody spektrofotometryczne są to metody analizy chemicznej, polegające na pomiarze wartości absorpcji /absorbancji/ lub transmisji /transmitancji/ badanego roztworu przy zastosowaniu spektrofotometrii, w których stosowane są do pomiaru wiązki monochromatyczne, wytwarzane przez pryzmaty, lub siatki dyfrakcyjne.

2.3 Podstawy teoretyczne. Podstawowymi prawami, na których opiera się absorpcyjna analiza ilościowa są:

Prawo Lamberta odnoszące się do przypadku absorpcji promieniowania przez całkowicie jednorodny, jednoskładnikowy ośrodek absorbujący. Wyrazem matematycznym tego prawa jest następująca równość:

$$A = \log\frac{I_o}{I} = \log\frac{1}{T} = a \cdot l \qquad /1/$$

Jeżeli ośrodek absorpcyjny jest całkowicie optycznie jednorodny, a wiązka promieniowania jest ściśle monochromatyczna to a= constans. Absorpcja jest wtedy proporcjonalna do grubości warstwy absorbującej roztworu.

Prawo Beera - Bouguera odnosi się do absorpcji roztworu jednoskładnikowego i wyraża się w następującej postaci matematycznej:

$$A = \log\frac{I_o}{I} = \log\frac{1}{T} = a.c.l \qquad /2/$$

W przypadku braku jakichkolwiek oddziaływań pomiędzy cząsteczkami związku absorbującego czy też pomiędzy cząsteczkami tego związku i cząsteczkami rozpuszczalnika oraz w przypadku, gdy

INSTYTUT METALURGII ŻELAZA

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem Nr 6/73 z dnia 19.02.1973 jako norma obowiązująca w zakresie czynności przewidzianych normą

DRUK ZD w IMŻ. 214.73.n.300+15 Cena 13,50 zł

wiązka promieniowania jest ściśle monochromatyczna to a= constans i absorpcja jest proporcjonalna do stężenia roztworu i grubości warstwy absorbującej.

gdzie:

A - wartość absorpcji /absorbancji/

I_0 - natężenie wiązki pierwotnej światła

I - natężenie wiązki po przejściu przez roztwór

T - transmisja /transmitancja/

a - współczynnik absorpcji

c - stężenie roztworu w molach/dm^3

l - grubość warstwy absorpcyjnej /kuwety/ w cm

2.4. Wartość absorpcji /absorbancji/ - A- jest to logarytm dziesiętny stosunku natężenia wiązki pierwotnej światła do natężenia światła po przejściu przez roztwór.

Wyraża się ją wzorem:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} \qquad /3/$$

2.5. Transmisja /transmitancja, przepuszczalność/- T - jest to stosunek natężenia wiązki po przejściu przez próbkę badaną do natężenia wiązki pierwotnej/ lub po przejściu przez odnośnik/

Wyraża się ją wzorem:

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad /4/$$

2.6. Właściwy współczynnik absorpcji /absorbancji/ - a' - jest to współczynnik absorpcji substancji oznaczanej przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji - A' -

$$a' = \frac{A'}{cl} \qquad /5/$$

2.7 Molowy współczynnik absorpcji - ε - jest to stosunek wartości absorpcji - A - do stężenia roztworu - C - w molach/dm^3 i grubości warstwy absorpcyjnej w kuwecie - l = 1 cm.

Wyraza się go wzorem:

$$\varepsilon = \frac{A}{c.l} \qquad / \frac{dm^3}{mol\ cm} /, \qquad /6/$$

2.8. Zakres pomiarów

Widzialna część widma - zakres widma fal elektromagnetycznych od 400 + 800 nm

Nadfiolet - zakres widma fal elektromagnetycznych od 200 - 400 nm

2.9 Czułość metody - jest to najmniejsze oznaczalne stężenie pierwiastka /najmniejsza oznaczalna jego ilość/. Czułość metody charakteryzuje się przez podanie molowego współczynnika absorpcji, wynikającego z prawa Lamberta-Beera.

Wartości współczynników molarnych ε metod czułych wynoszą powyżej 10 000. Wspołczynniki ε o wartościach poniżej 1000 odpowiadają metodom mało czułym.

2.10 Krzywa wzorcowa /krzywa pracy/ jest to przedstawiona graficznie zależność wartości absorpcji lub transmisji od stężenia pierwiastka w roztworze analizowanym

2.11. Krzywa absorpcji jest to przedstawiona graficznie zależność wartości absorpcji od długości fali światła.

2.12. Stężenia roztworów wyraza się w g/cm^3, g/100 cm^3, g/dm^3 mol/dm^3, mg/cm^3, mg/100cm^3, mg/dm^3, % wag.

2 13. Ślepa próba jest to analiza uzytych odczynników, wykonana równolegle w takich samych warunkach jak próbka badana.

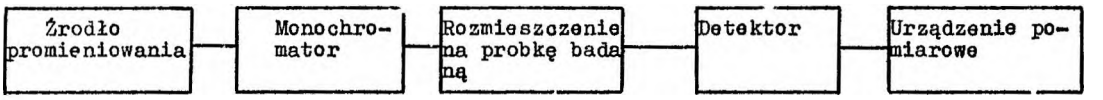
2.14. Określanie wyników. W metodach fotometrycznych i spektrofotometrycznych porównuje się roztwory badane z roztworami o znanym stężeniu za pomocą krzywych wzorcowych, lub odpowiednich wzorów matematycznych. Wzory matematyczne mozna zastosować w przypadku, gdy roztwór badany podlega ściśle prawu Lamberta-Beera i wowczas:

$$A = a.\ c\ .\ l \qquad /7/$$

Z rownania /7/ wynika, że gdy wyznaczone jest - a - roztworu analizowanego, c - można obliczyć przy znanym - l - i zmierzonej wartości - A -.
W celu wyznaczenia wartości współczynnika absorpcji - a - dokonuje się pomiaru wartosci absorpcji - A - kilku roztworów o znanych, stopniowo wzrastających stężeniach - c - pokrywających cały oznaczany zakres, przy danej grubości warstwy absorbującej - l - i określonej długości fali. Podstawiając odczytane wartości A, c i l do wzoru /7/ otrzymuje się kilka wartości - $a_{1,2....n}$ - , z ktorych średnią arytmetyczną przyjmuje się za wartość "a".

3. APARATURA

Schemat blokowy aparatury stosowanej w analizie metodą fotometryczną i spektrofotometryczną przedstawia się następująco:

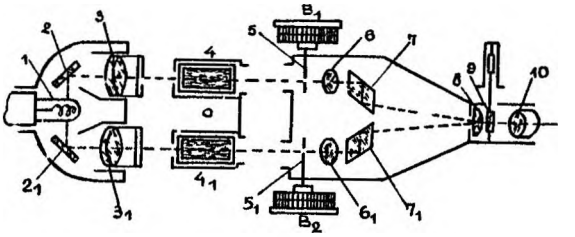


Rys 1

3.1 Fotometry Podstawowymi częściami fotometru są:
3.1.1. Źródło promieniowania /zarówka wolframowa, lub wysokociśnieniowa lampa rtęciowa/.
3.1.2 Filtry świetlne do częściowej monochromatyzacji promieniowania. Wykonane są najczęściej z barwnego szkła przezroczystego, tworzywa sztucznego lub z roztworu badanego, zamkniętego między szklanymi szybkami.
3 1.3. Przesłona pomiarowa regulowana
3 1 4. Podział fotometrów W zalezności od stosowanego sposobu detekcji promieniowania fotometry dzielą się na wizualne i obiektywne, zwane często fotoelektrycznymi.

Typowym przyrządem wizualnym jest fotometr Pulfricha, fotoelektrycznym - fotometr Pulfricha z przystawką Elpho II, w którym detektorem jest fotokomórka.

Schemat fotometru Pulfricha firmy Carl Zeiss Jena z detekcją wizualną przedstawia rys.2.-



Rys.2
Schemat fotometru Pulfricha z detekcją wizualną

1 Źródło swiatła
$2,2_1$ Zwierciadła
$3,3_1$ Kondensory z matówkami
$4,4_1$ Kuwety z odnosnikiem i roztworem badanym
$5,5_1$ Przesłony regulowane
$6,6_1$ Soczewki
$7,7_1$ Pryzmaty
8 Bipryzmat
9 Filtr
10 Okular
B_1B_2 Bębny z podziałką

Dwie wiązki światła wyodrębnione ze źródła światła i za pomocą dwóch zwierciadeł $2,2_1$ przechodzą przez kondensory z matówkami $3,3_1$, kuwety z odnosnikiem i roztworem badanym $4,4_1$, przesłony regulowane 5, 5_1 i soczewki $6,6_1$ Pryzmaty $7,7_1$ skierowują dwie wiązki na bipryzmat 8, z którego przez filtr 9 trafiają do okularu 10. W okularze badana wiązka widoczna jest w postaci połkola o tym samym zabarwieniu, lecz o niejednakowym natężeniu barwy. Regulując za pomocą przesłon wiązkę swiatła, doprowadza się do zrownania natęzen obu połówek pola. Odczytu absorpcji A lub transmisji T probki badanej dokonuje się na bębnach B_1 i B_2 wyskalowanych w procentach transmisji - podziałka liniowa - i wartościach absorpcji - podziałka logarytmiczna

3.2. Spektrofotometry Podstawowymi częsciami spektrofotometru są:

3.2.1. Źródło promieniowania - lampa wolframowa w widzialnym zakresie widma, wodorowa lub deuterowa w ultrafiolecie.

3.2.2. Monochromator /pryzmatyczny lub siatkowy/

3.2.3. Pomieszczenie na kuwety z probką badaną

3.2.4. Detektor promieniowania / fotokomórka, fotopowielacz, fotoogniwo/.

3.2.5. Urządzenia pomiarowe /skala galwanometru lub rejestrator, do ktorego są doprowadzone impulsy z detektora/.

3.2.6. Podział spektrofotometrów W zalezności od sposobu przeprowadzenia pomiaru spektrofotometry dzielą się na jednowiązkowe i dwuwiązkowe.

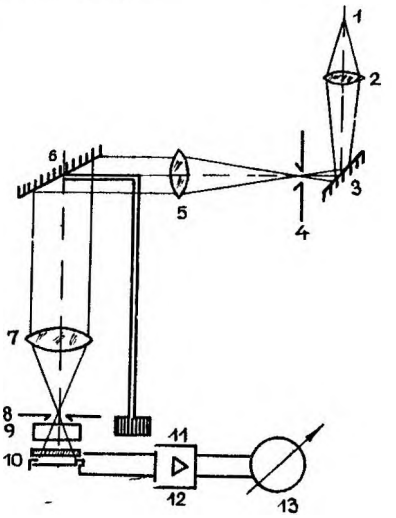
Do jednowiązkowych zaliczane są urządzenia, które wymagają w kazdej długości fali osobno pomiaru absorpcji odnośnika, a następnie w tej samej wiązce promieniowania pomiaru próbki badanej.

Przyrządy dwuwiązkowe są to spektrofotometry, w których wiązka promieniowania jest rozdzielona na dwie rownoległe wiązki.

Na drodze jedenj wiązki znajduje się substancja badana, na drodze wiązki drugiej odnośnik Zaletą przyrządow dwuwiązkowych jest mozliwość wyeliminowania zmian napięcia zasilającego źrodło swiatła. Spektrofotometry punktowe są to przyrządy, w których pomiary wykonuje się kolejno przy ustawionych ręcznie wybranych długościach fal.

Spektrofotometry rejestrujące kreslą przebieg widma w wybranym zakresie długosci fal

Schemat jednowiązkowego spektrofotometru firmy Carl Zeiss Jena, model "Spekol" na światło widzialne przedstawia rysunek 3.



Rys 3

Schemat spektrofotometru na swiatło widzialne f-my Carl Zeiss Jena /NRD/, model"Spekol"

1. Źródło swiatła
2. Kondensor
3. Zwierciadło
4. Szczelina wejściowa
5. Obiektyw kolimatora
6. Siatka dyfrakcyjna
7. obiektyw kolimatora
8. Szczelina wyjściowa
9. Naczynko z probką /odnosnikiem/
10. Fotoogniwo selenowe
11. Bęben wyskalowany w jednostkach długosci fal /nm/
12. Wzmacniacz tranzystorowy
13. Amperomierz wyskalowany w jednostkach przepuszczalności 1% i absorpcji A

Wiązka ze źródła światła 1 po przejściu przez kondensor 2 i zwierciadło 3 jest ogniskowana na szczelinie wejściowej monochromatora 4.

Po przejściu przez obiektyw kolimatora 5 jako równoległa wiązka pada na siatkę dyfrekcyjną 6, gdzie ulega rozszczepieniu na skutek interferencji promieni ugiętych na szczelinie siatki. Jako wiązka rozbieżna trafia na obiektyw kolimatora 7 i jest ogniskowana na szczelinie wyjściowej 8, przechodzi przez kuwetę z roztworem 9/ porównawczym, a następnie badanym/ i pada na powierzchnię fotoogniwa 10. Wytworzony prąd w fotoogniwie jest wzmacniany na wzmacniaczu tranzystorowym 12. Amperomierz 13, który mierzy wytworzony prąd jest wyskalowany w procentach przepuszczalności /transmisji/ - T - i wartościach absorpcji -A-.

4. OGÓLNE WYTYCZNE OPRACOWYWANIA METOD FOTOMETRYCZNYCH

4 1. Wytyczne postępowania

4 1.1. Własności odczynnika wywołującego zabarwienie roztworu

Odczynnik należy zbadać na:

a/ trwałość w roztworze

b/ szybkość powstawania zabarwienia

c/ przebieganie reakcji do końca

d/ zależność od składników towarzyszących, powodujących osłabienie lub wzmocnienie intensywności zabarwienia

4.1.2. Zgodność z prawem Lamberta-Beera. Należy zbadać czy badany roztwór podlega prawu Lamberta-Beera, tzn. czy zależność absorpcji od stężenia da się przedstawić w postaci linii prostej.

Odstępstwa od prawa Lamberta - Beera mogą być wywołane albo zmianami chemicznymi roztworu, zachodzącymi w miarę zmian stężenia, albo warunkami pomiaru,

4 1.3. Wpływ składu chemicznego, pH, temperatury, stężenia odczynnika wywołującego zabarwienia, kolejność dodawanych odczynników W celu uzyskania optymalnych warunków metody fotometrycznej i spektrofotometrycznej, należy tak dobrać skład chemiczny, pH, temperaturę, stężenie odczynnika wywołującego zabarwienie i kolejność dodawania odczynników, aby uzyskać jak najmniejsze odchylenie od prawa Lamberta-Beera, oraz jak największą trwałość zabarwienia roztworu.

4 1.4 Trwałość zabarwienia Pomiary absorpcji należy przeprowadzić w czasie, w którym nie zachodzą już zmiany natężenia zabarwienia roztworu badanego. W przypadku, gdy zabarwienie ulega zmianie należy ściśle kontrolować czas wykonywania oznaczenia. Przy każdej metodzie fotometrycznej i spektrofotometrycznej należy podawać uwagi o trwałości zabarwienia roztworu.

4 1 5. Wybór długości fali lub odpowiedniego filtra świetlnego. W celu oznaczenia zawartości danego składnika w roztworze metodą spektrofotometryczną jako analityczną wybiera się długość fali najbardziej odpowiadającą maksimum absorpcji oznaczanego związku, lub stosuje się odpowiadający jej filtr świetlny w przypadku użycia metod fotometrycznych. Filtry świetlne dobiera się w ten sposób, aby maksimum absorpcji roztworu odpowiadało maksimum przepuszczalności filtru. Wyboru analitycznych długości fal, lub odpowiednich filtrów świetlnych dokonuje się na podstawie przebiegu wykreślonej krzywej absorpcji.

4.1.6. Stężenie oznaczanego składnika Optymalne stężenia analityczne powinny być tak dobrane, aby odczytane wartości absorpcji lub transmisji obarczone były jak najmniejszym błędem Wartości absorpcji powinny mieścić się w zakresie 0,2-0,8 /przepuszczalność 6-15%/. W przypadku stosowania jako detektorów fotopowielaczy, zakres dokładnych oznaczeń przesunięty jest w kierunku wyższych wartości absorpcji 0,7-1,3. Korzystanie z wartości absorpcji leżących poniżej wymienionych zakresów jest konieczne w oznaczeniach śladowych zawartości.

Wymagany zakres stężeń uzyskuje się przez

a/ zmianę grubości warstwy absorpcyjnej /odpowiedni wymiar kuwety/

b/ zmianę odważki próbki analizowanej lub odpowiednie rozcieńczenie roztworu

c/ dobór odpowiedniej długości fali lub filtru świetlnego

5. PRAKTYCZNE WSKAZÓWKI STOSOWANIA METOD FOTOMETRYCZNYCH I SPEKTROFOTOMETRYCZNYCH

5.1. Sporządzanie krzywej wzorcowej Po ustaleniu optymalnych warunków, dotyczących przebiegu barwnej reakcji będącej podstawą oznaczania w metodzie fotometrycznej lub spektrofotometrycznej, należy sporządzić krzywą wzorcową. Sporządza się ją w oparciu o 3-4 krotne pomiary 6-ciu punktów z niezależnie przygotowanych roztworów wzorcowych, których stężenie pokrywa wymagany zakres oznaczania. W przypadku metody spektrofotometrycznej pomiaru absorpcji /absorbancji/ dokonuje się przy minimalnej szerokości szczeliny, co zwiększa dokładność wyników. Krzywą wzorcową wykreśla się na papierze milimetrowym; podziałki na osi pionowej i poziomej dobiera się w ten sposób, aby krzywa w swym prostym odcinku była nachylona do osi mniej więcej pod kątem 45^{0}. Pomiary absorpcji roztworów do wykreślenia krzywej wzorcowej i roztworów analizowanych wykonuje się w kuwetach o tej samej grubości. Dobór grubości kuwety zależy od czułości metody kolorymetrycznej, stężenia oznaczonego pierwiastka oraz od zachowania się roztworu w stosunku do prawa Beera. W przypadku uzyskiwania niskich odczytów wartości absorpcji obserwuje się odchylenie od prawa Beera i krzywa wyraźnie zbacza w kierunku osi poziomej. Wskazane jest wówczas użycie kuwet o większej grubości warstwy absorbującej. Nie można ograniczać się do jednorazowego sporządzania krzywej wzorcowej. Zmiany warunków pracy/ temperatury, partii odczynników, działania przyrządu/ wpływają na przesunięcie się krzywej wzorcowej

5.2. SKŁADNIKI TOWARZYSZĄCE I SPOSOBY USUWANIA ICH WPŁYWU NA WYNIKI OZNACZANIA

W metodach fotometrycznych i spektofotometrycznych rozróżnia się dwa sposoby postępowania 1/ bezpośredni, przy którym pomiarów absorpcji /absorbancji/ dokonuje się bez uprzedniego oddzielania, 2/ pośredni, przy którym pierwiastek oznaczany oddziela się od składników towarzyszących. W pierwszym przypadku nieoddzielone pierwiastki mogą przeszkadzać przez tworzenie barwnego związku kompleksowego ze stosowanym odczynnikiem, przez reagowanie z odczynnikiem bez tworzenia barwnego związku lub przez zabarwienia własne roztworu.

W przypadku stwierdzenia przeszkadzającego wpływu pierwiastków towarzyszących na wyniki oznaczania danego składnika, dobiera się optymalny sposób ich oddzielania przez ekstrakcję, współstrącanie, wymienniki jonowe, maskowanie i inne. Czynniki maskujące powinny spełniać następujące warunki: 1/ nie powinny reagować chemicznie z odczynnikiem użytym do tworzenia barwnego kompleksu, 2/ nie powinny utleniać, redukować czy tworzyć kompleksu z oznaczanym składnikiem, 3/ nie powinny absorbować światła przy długości fali typowanej do pomiaru.

Innym sposobem usuwania zakłóceń pierwiastków towarzyszących jest wykonywanie pomiarów absorpcji /absorbancji/ przy długości fali, przy której są one najmniejsze, oraz stosowanie wzorców analitycznych o składzie zbliżonym do próbki badanej.

5.3. Oznaczanie śladowych zawartości pierwiastków. Oznaczanie śladowych zawartości pierwiastków wymaga uwzględnienia szeregu czynników, które pozostają bez wpływu na wyniki oznaczania w wyższych zakresach stężeń Ze względu na to, że czułość bezpośrednich metod fotometrycznych i spektrofotometrycznych nie pozwala na dokładne oznaczanie śladowych zawartości pierwiastków rzędu 10^{-3}-10^{-4} i niższych, metody te połączone są ze wstępnym zagęszczaniem śladów, z ich wzbogacaniem przed właściwym oznaczaniem. Wyniki oznaczań śladowych zawartości zależą nie tylko od czułości zastosowanej metody, lecz w równej mierze od doboru i zastosowania właściwych metod zagęszczania i rozdzielania. Należy stosować następujące metody zagęszczania i rozdzielania:

A - ekstrakcję umożliwiającą zarówno wydzielanie śladowych zawartości, ich rozdzielanie, a także oddzielanie od składników podstawowych np. od żelaza

B - wymianę jonową, wykorzystywaną do rozdzielania śladowych domieszek oraz do oddzielania makroskładników /zastosowanie anionitów i kationitów/.

C - destylację, umożliwiającą rozdzielanie śladowych zawartości i oddzielanie makroskładników

D - elektrolizę z katodą rtęciową

E - metody strąceniowe, wykorzystywane do wydzielania i rozdzielania śladowych zawartości domieszek przy użyciu:

a/ nośników

b/ oddzielania makroskładników od domieszek śladowych /np.elektrolityczne wydzielanie, wydzielanie w postaci elementarnej/.

Wymienione sposoby wydzielania i rozdzielania śladowych zawartości pierwiastków oraz oddzielanie ich od podstawowego składnika wymagają dużej precyzji wykonania. Nieprzestrzeganie wymaganych optymalnych warunków na tym etapie analizy prowadzi do strat domieszek śladowych i do uzyskiwania fałszywych wyników w koncowej fazie oznaczania.

W analizie śladowej istotną rolę odgrywa ślepa próba. Osiągnięcie niskiej wartości ślepej próby jest konieczne do otrzymania dokładnych wyników przy oznaczeniach śladowych. Największy wpływ na wartość ślepej próby mają zanieczyszczenia wprowadzone z odczynnikami. W analizie śladowej wymaga się stosowania odczynników wysokiej czystości.

Stąd także zachodzi często potrzeba wstępnego oczyszczania odczynników co prowadzi do obniżenia wartości ślepej próby. W analizie śladowej należy także zwracać uwagę na właściwe przechowywanie odczynników, stosowane naczynia /kwarc, teflon /. Prawidłowy przebieg analizy oraz wyniki oznaczania śladowych zawartości pierwiastków zależą w dużym stopniu od doboru i czułości aparatury umożliwiającej przeprowadzenie metod pomiaru stężenia oznaczanego składnika. Bardzo ważną rolę spełniają w analizie śladowych zawartości pierwiastków wzorce analityczne na zawartość śladowych domieszek.

Posługiwanie się wzorcami, odpowiadającymi składem próbce analizowanej umożliwia kontrolę prawidłowego toku postępowania przy wykonywaniu oznaczenia, dając w razie potrzeby podstawę do ewentualnego skorygowania wyników.-

KONIEC

Informacje dodatkowe do BN-72/0602-29

1. Istotne zmiany w stosunku do PN-52/H-04005

a/ Do czasu opracowania międzynarodowej normy ISO i ujednolicenia definicji i terminologii w zakresie metod fotometrii i spektrofotometrii zmieniono tymczasowo PN na BN

b/ Rozszerzono normę uwzględniając obok metod fotometrycznych metody spektrofotometryczne.

2. Międzynarodowe normy i zalecenia oraz normy zagraniczne

Brak zalecenia RWPG i norm międzynarodowych ISO

ASTM E 60-68 Recommended Practice for Photometric Methods for Chemical Analysis of Metals.-