

Zjednoczenie Hutnictwa Żelaza i Stali	NORMA BRANŻOWA	BN-68/0602-09
	Analiza chemiczna mieszanki spiekalniczej w stanie surowym oraz gotowego spieku.	Grupa katalogowa I-39

- 1. WSTĘP

1.1 Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody analizy chemicznej mieszanki spiekalniczej w stanie surowym oraz gotowego spieku, obejmujące oznaczanie zawartości żelaza, krzemionki, tlenku wapniowego i tlenku magnezowego.

1.2. Normy związane

PN/H-04000 - Analiza chemiczna rud, topników i zużli. Wytyczne pobierania próbek i przygotowania średnich próbek laboratoryjnych.

1.3. Zakres stosowania metod - podano w tablicy 1.-

Tablica 1

Pierwiastek	Metoda	Zakres stosowania
Żelazo	objętościowa /p. 2.1.1./	40 % do 60 %
Przemionka	fotometryczna i objętościowa /p.2.2.1./	7 % do 22 %
Tlenek wapniowy	objętościowa /p. 2.3.1./	6 % do 21 %
Tlenek magnezowy	objętościowa /p. 2.3.6 /	0,5 % do 4 %

1.4. Postanowienia ogólne

1.4.1. Czystość odczynników. Wszystkie używane odczynniki mogą mieć stopień czystości /p.a./ czyste do analizy.

Do przygotowywania roztworów podczas wykonywania oznaczeń używać wodę destylowaną.

1.4.2. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną dwóch równolegle przeprowadzonych oznaczeń, których rozbieżność nie przekracza dopuszczalnych różnic dla danego oznaczania.

2, METODY OZNACZANIA

2.1 Oznaczanie żelaza

2.1.1 Zasada oznaczania. Przeprowadzenie próbki do roztworu przez stopienie w mieszaninie węglanu sodowo-potasowego i boraksu. Wyługowanie stopu w kwasie azotowym z dodatkiem kwasu solnego. Miareczkowanie żelaza wersenianem dwusodowym wobec kwasu sulfosalicylowego jako wskaźnika.

2.1.2. Odczynniki i roztwory

- a/ Mieszanina do stapiania: 3 części węglanu sodowo-potasowego + 2 części boraksu
- b/ Kwas azotowy /1,4/, roztwór 1 + 4
- c/ Kwas solny /1,18/
- d/ Kwas octowy lodowaty

INSTYTUT METALURGII ŻELAZA

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem nr 7 z dnia 18 II.1969 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań chemicznych od dnia 1.VII.1969 r.

e/ Amoniak /0,91/

f/ Kwas sulfosalicylowy, roztwór 10-procentowy

g/ Roztwór wzorcowy żelaza, przygotowany z żelaza elektrolitycznego, lub żelaza Armo: rozpuścić 2,7925 g żelaza w małej ilości kwasu solnego /1,18/ utlenić kwasem azotowym /1,4/ dodawanym kroplami i dopełnić wodą do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml, 1 ml roztworu zawiera 0,0027925 g Fe.

h/ Wersenian dwusodowy, roztwór mianowany około 0,05 M; 18,612 g wersenianu dwusodowego rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, uzupełnić do kreski wodą, wymieszać. Miano roztworu ustalić w następujący sposób: odmierzyć 25 ml roztworu wzorcowego żelaza przygotowanego jak podano w punkcie g, przenieść do kolby stożkowej pojemności 300 ml, rozcieńczyć 75 ml wody, dodać 3 ml kwasu azotowego /1,4/ i gotować przez 2 minuty. Dodać 5 ml kwasu octowego lodowatego a następnie amoniaku wśród energicznego mieszania do ukazania się wiśniowo-czerwonego zabarwienia kompleksowego połączenia żelazo-octowego. Po dodaniu 5 ml kwasu sulfosalicylowego, miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany brunatno-czerwonego zabarwienia roztworu na żółte.

Miano roztworu wersenianu dwusodowego /K/, wyrażone w gramach Fe na 1 ml roztworu obliczyć wg wzoru:

$$K = \frac{25}{V} \cdot 0,00279$$

w którym 0,00279 - zawartość żelaza w 1 ml roztworu wzorcowego żelaza, w gramach

V - objętość wersenianu dwusodowego, zużyta na miareczkowanie 25 ml wzorcowego roztworu żelaza, w mililitrach.

2.1.3. Wykonanie oznaczania. 1 g próbki rozdrobionej do ziarn nie większych od 0,08 mm i wysuszonej w temp. $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$, odważyć z dokładnością do 0,0002 g, zmieszać w tyglu platynowym z 7 g mieszaniny do stapiania, po czym dodać jeszcze 3 g mieszaniny. Tygiel przykryć pokrywką i stapiać w temp. $1000 - 1100^{\circ}\text{C}$ w czasie około 15 minut. Stop oziębnić szybko wodą i rozpuścić w szerokiej zlewce pojemności 800 ml w 400 ml kwasu azotowego /1+4/, ogrzewając w temp. nie wyższej jak 95°C . Celem przyspieszenia ługowania, odmierzoną ilość kwasu azotowego /1 + 4/ przed zanurzeniem tygla podgrzać do lekkiego wrzenia. Pozostałość w tyglu nierozpuszczoną w kwasie azotowym, widoczną na ściankach w postaci brunatnego nalotu, rozpuścić, dodając z wkraplacza 30 kropel /około 2 ml/ kwasu solnego /1,18/ i dołączyć do głównej części roztworu. Roztwór przenieść szybko do kolbki pomiarowej pojemności 500 ml ze szkła odpornego na wysoką temperaturę, ostudzić w strumieniu bieżącej wody do temperatury pokojowej rozcieńczyć wodą do kreski, wymieszać. Z przygotowanego roztworu odmierzyć pipetą o skontrolowanej pojemności 100 ml do kolby stożkowej pojemności 300 ml i gotować przez 2 minuty. Po dodaniu 5 ml kwasu octowego lodowatego, zneutralitować roztwór amoniakiem /0,91/ dodawanym podczas mieszania, aż do uzyskania krwisto-czerwonego zabarwienia powstałego połączenia żelazo-octowego. /Unikać nadmiaru amoniaku/. Zabarwienie to wskazuje, że pH roztworu wynosi około 2. Należy dodać jednorazowo około 16 ml amoniaku a następnie pozostałą ilość kroplami z wkraplacza do wystąpienia krwisto-czerwonego zabarwienia roztworu.

Po dodaniu 5 ml kwasu sulfosalicylowego, miareczkować szybko roztworem wersenianu dwusodowego do przejścia brunatno-czerwonego zabarwienia roztworu w jasno żółte, utrzymując temperaturę około 80°C . Równolegle z oznaczeniem wykonać ślepią próbę i uwzględnić jej wartość w końcowych obliczeniach.

2.1.4 Obliczenie wyników Zawartość żelaza /X/ obliczyć w procentach według wzoru:

$$X = \frac{V \cdot k}{a} \cdot 100$$

w którym V - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego podczas miareczkowania żelaza, uzyskana po odjęciu wartości ślepej próby, w mililitrach

k - miano roztworu wersenianu dwusodowego wyrażone w gramach Fe na 1 ml roztworu

a - odważka próbki odpowiadająca odebranej części roztworu, w gramach.

2.1 5. Dopuszczalne różnice między wynikami:
przy zawartości żelaza

%	%
do 50	0,40
powyżej 50	0,60

2.2. Oznaczanie krzemionki. /Poniżej podano dwie metody oznaczania krzemionki. Zaleca się stosowanie metody fotometrycznej. Hutom nieposiadającym fotometru, zaleca się stosowanie metody objętościowej/.

2.2.1. Oznaczanie krzemionki metodą fotometryczną

2.2.1.1. Zasada oznaczania. Przeprowadzenie próbki do roztworu jak podano w p. 2.1.3. wytworzenie żółto zabarwionego kompleksowego połączenia heteropolikwasu krzemomolibdenowego. Pomiar absorpcji roztworu przy 420 nm.

2.2.1.2. Aparatura. Obiektywny fotometr lub spektrofotometr z wyposażeniem.

2.2.1.3. Odczynniki i roztwory

- a/ Molibdenian amonowy, roztwór 5-procentowy codziennie świeży: 5 g molibdenianu amonowego rozpuścić w 50 ml wody ogrzewając, dodać 1 ml amoniaku /0,91/, uzupełnić wodą do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 100 ml,
- b/ Kwas siarkowy, 0,5 n; 2 n i 8 n.
- c/ Węglan sodowy, bezwodny.

2.2.1.4. Wykreślanie krzywej wzorcowej Krzywą wzorcową wykreślić przy użyciu wzorcowych próbek rud żelaza, reprezentujących 3 zakresy SiO_2 , przeprowadzonych do roztworu, jak podano w punkcie 2.1.3.

Z przygotowanych roztworów odmierzyć za pomocą pipety o skontrolowanej objętości po 4 ml roztworu do 3 kolbek pomiarowych pojemności 100 ml. Do każdej kolbki dodać 5 ml 0,5 n kwasu siarkowego, 20 ml roztworu molibdenianu amonowego i po wymieszaniu pozostawić na 5 minut.

Dodać następnie 20 ml kwasu siarkowego 8 n, wymieszać i po dopełnieniu wodą do kreski ponownie wymieszać. Po upływie 5 minut od przygotowania roztworu, zmierzyć ekstynkcję w porównaniu do wody, stosując lampę wolframową, niebieski filtr świetlny S 42 i kufkę 5 cm.

Temperatura roztworu powinna wynosić $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Równolegle z oznaczaniem wykonać ślepą próbę. Na podstawie otrzymanych odczytów absorpcji i odpowiadających im zawartościom SiO_2 , po odjęciu absorpcji ślepej próby, wykreślić krzywą wzorcową.

2.2.1.5. Wykonanie oznaczania Odmierzyć pipetą o skontrolowanej pojemności 4 ml roztworu, przygotowanego, jak podano w punkcie 2.1.3 do kolbki pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 5 ml 0,5 n kwasu siarkowego i 20 ml roztworu molibdenianu amonowego. Zawartość kolbki po wymieszaniu pozostawić przez 5 minut. Dodać 20 ml kwasu siarkowego 8 n, wymieszać i po dopełnieniu wodą do kreski ponownie wymieszać. Po upływie 5 minut od chwili zabarwienia roztworu zmierzyć absorpcję w porównaniu do wody, stosując filtr świetlny S.42 lampę wolframową i kufkę 5 cm. Równolegle z oznaczaniem wykonać ślepą próbę. Po odjęciu wartości ślepej próby od absorpcji analizowanego roztworu, odczytać zawartość procentową krzemionki z krzywej wzorcowej.

2.2.1.6. Dopuszczalne różnice między wynikami:
przy zawartości SiO_2

%	%
do 15	0,45
powyżej 15	0,70

2.2.2. Oznaczanie krzemionki metodą objętościową

2.2.2 1. Zasada oznaczania. Przeprowadzenie próbki do roztworu przez stopienie z bezwodnym węglanem potasowym. Wytrącenie krzemionki w postaci fluorokrzemianu potasowego, w środowisku kwaśnym, hydroliza osadu w gorącej wodzie, zmiareczkowanie wydzielonego kwasu fluorowodorowego mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego.

2.2.2.2. Odczynniki i roztwory

- a/ Węglan potasowy, bezwodny
- b/ Chlorek potasowy, stały i roztwór nasycony na zimno, zobojętniony wobec oranżu metylowego /pH tego roztworu powinno wynosić około 5,0/
- c/ Kwas solny /1,18/, roztwór 1 + 1
- d/ Kwas azotowy /1,4/.
- e/ Fluorek amonowy, roztwór 20 procentowy
- f/ Kwas siarkowy 0,2 n
- g/ Wodorotlenek sodowy, roztwór około 0,2 n

Odważyć 8,2 g wodorotlenku sodowego rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać dokładnie.

Miano roztworu nastawić przy użyciu 0,2 n kwasu siarkowego, wobec wskaźnika fenoloftaleiny, w następujący sposób: do kolbki stożkowej pojemności 300 ml dodać 100 ml świeżo wygotowanej wody, zobojętnionej wodorotlenkiem sodowym wobec fenoloftaleiny. Dodać 25 ml 0,2 n kwasu siarkowego i miareczkować przygotowanym roztworem wodorotlenku sodowego do uzyskania trwałego, słabo różowego zabarwienia.

Miano /K/ roztworu wodorotlenku obliczyć wg następującego wzoru:

$$K = \frac{25}{V} \cdot 0,003004$$

gdzie: V - objętość wodorotlenku sodowego, zużyta na zmiareczkowanie 25 ml 0,2 n kwasu siarkowego

0,003004 - ilość g SiO_2 odpowiadająca 1 ml 0,2 n wodorotlenku sodowego.

2.2.2 3. Przyrządy

- a/ naczynie ze sztucznego tworzywa /np. z winiduru, polichlorku winylu lub polietylenu/
- b/ lejek Büchnera winidurowy
- c/ pompka wodna
- d/ kolbka ssawkowa

2.2.2.4. Wykonanie oznaczania. 0,5 g próbki rozdrobnionej i wysuszonej, jak podano w p. 2.1.3 odważyć z dokładnością do 0,0002 g, zmieszać w tyglu platynowym z 5 g bezwodnego węglanu potasowego. Tygiel przykryć pokrywką i stapiać w temp. 1000-1100°C w czasie około 10 minut. Po ostudzeniu stop wylugować około 30 ml kwasu solnego /1+1/, tygiel spłukać dokładnie małą ilością wody, dodać 25 ml kwasu azotowego /1,4/. Po całkowitym rozpuszczeniu się osadu, roztwór ochłodzić szybko do temp. pokojowej i przelać do naczynia z winiduru. Do naczynia dodać następnie 5 ml 20-procentowego fluorku amonowego i mieszać w ciągu 2-3 minut. Po zakończeniu mieszania roztwór przesączyć przez twardy sączek, z dodatkiem miazgi sączkowej przy użyciu ssącej pompki wodnej, stosując lejek winidurowy. Osad na sączku przemyć 8-10 razy nasyconym, obojętnym roztworem chlorku potasowego, dodając go w ilości 10-15 ml i czekając każdorazowo, aż roztwór odcieknie całkowicie ze sączka. Sączek z osadem, wolny od kwasu, przenieść do kolby stożkowej pojemności 1000 ml, zawierającej około 300 ml, świeżo wygotowanej, gorącej wody zobojętnionej roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny. Po ostrożnym wymieszaniu, zagrzać zawartość kolby do początku wrzenia i miareczkować na gorąco mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego, wobec fenoloftaleiny aż do uzyskania trwałego, słabo różowego zabarwienia roztworu. Zawartość kolby powtórnie zagotować do początku wrzenia i ponownie miareczkować wodorotlenkiem sodowym aż do uzyskania trwałego różowego zabarwienia.

Po przygotowaniu świeżej partii odczynników, należy wykonać ślepą próbę, postępując ściśle tak samo, jak przy wykonywaniu oznaczenia.

Wartość ślepej próby należy uwzględnić w końcowych obliczeniach na zawartość krzemionki.

2.2.2 5. Obliczanie wyników. Zawartość krzemionki /X/ obliczyć w procentach według wzoru:

$$X = \frac{V \cdot k}{a} \cdot 100$$

w którym: V - objętość roztworu wodorotlenku sodowego, zużytego podczas miareczkowania, uzyskana po odjęciu wartości ślepej próby, w mililitrach

K - miano roztworu wodorotlenku sodowego, wyrażone w gramach SiO_2 na 1 ml roztworu

a--- odważka próbki w gramach.

2.2.2.6. Dopuszczalne różnice między wynikami przy zawartości SiO_2

%	%
do 15	0,45
powyżej 15	0,70

2.3. Oznaczanie tlenku wapniowego i tlenku magnezowego

2.3.1. Zasada oznaczania. Przeprowadzenie próbki do roztworu jak podano w p. 2.1.3. usunięcie pierwiastków przeszkadzających przez wytrącanie w postaci wodorotlenków, za pomocą urotropiny i ekstrakcję dwuetylodwutiokarbaminianów chloroformem. Bezpośrednie miareczkowanie jonów wapniowych w środowisku o pH 12 - 13 roztworem wersenianu dwusodowego, wobec mieszanego wskaźnika fluoreksonu z tymoloftaleina lub kalcesu.

Miareczkowanie roztworem wersenianu dwusodowego sumy tlenku wapniowego i tlenku magnezowego wobec wskaźnika czerni eriochromowej T przy pH 9-10.

Obliczenie zawartości tlenku magnezowego z różnicy, przez odjęcie oznaczonej zawartości tlenku wapniowego.

2.3.2. Odczynniki i roztwory.

- a/ Kwas solny /1,18/
- b/ Amoniak /0,91/
- c/ Urotropina /sześciometylnocztteroamina/, roztwór 25 - procentowy
- d/ Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy, stały
- e/ Chloroform. Odczynnik ten po ekstrakcji może być przedestylowany i powtórnie użyty do analizy. Destylację prowadzi się w temp. około 40°C . Uzyskany destylat należy przesączyć przez 5 sączków pofałdowanych, złożonych razem w lejku, celem oddzielenia chloroformu, od wody, która wsiąka w bibułę. Czas trwania destylacji 4 kg zanieczyszczonego chloroformu wynosi około 3 godzin.
- f/ Wodorotlenek potasowy, roztwór 5 n: odważyć na wadze technicznej 280,52 g wodorotlenku potasowego, rozpuścić w wodzie oziębić, dopełnić do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml, wymieszać, Roztwór przechowywać w naczyniu ze sztucznego tworzywa /np. z polistyrenu/.
- g/ Wskaźnik mieszany: 1 cz. fluoreksonu + 1 cz. tymoloftaleiny + 100 cz. chlorku potasowego rozetrzeć dokładnie w moździerzu
- h/ Wskaźnik kalces: 1 cz. kalcesu rozetrzeć dokładnie w moździerzu ze 100 cz. chlorku sodowego.
- i/ Wersenian dwusodowy, roztwór: 6,645 g wersenianu rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml; 1 ml tak przygotowanego roztworu odpowiada 1 % CaO .
- j/ Roztwór buforowy: 54 g chlorku amonowego rozpuścić w 350 ml amoniaku /0,91/, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.
- k/ Wskaźnik czerni eriochromowa T: 1 cz. czerni eriochromowej Ts + 400 cz. chlorku sodowego rozetrzeć dokładnie w moździerzu.

Stosowane odczynniki nie powinny zawierać węglanów.-

2.3.3. Wykonanie oznaczenia

Oznaczanie tlenku wapniowego

Odmierzyć pipetą o skontrolowanej pojemności 100 ml roztworu przygotowanego, jak podano w punkcie 2.1.3 do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, ze szkła odpornego na wysoką temperaturę. Po podgrzaniu do około 50°C dodawać ostrożnie amoniaku /0,91/ do ukazania się

nieznaczne osadu wodorotlenków. Należy dodać jednorazowo około 10 ml odczynnika, a pozostałą ilość kroplami z wkraplacza podczas mieszania roztworu. Osad rozpuścić w kilku kroplach kwasu solnego /1,18/, dodać 15 ml urotropiny, gotować roztwór wraz z osadem w ciągu 1 minuty. Po szybkim oziębieniu w strumieniu bieżącej wody do temperatury pokojowej, dopełnić wodą do kreski, wymieszać i odsączyć osad wodorotlenków przez pofałdowany sączek, odebrać z przesączu 100 ml roztworu /0,1 g/, doprowadzić pH do wartości 7-8 przez wkraplanie amoniaku, Sprawdzić pH roztworu np. przy użyciu pH-metru.

Przenieść roztwór do rozdzielacza pojemności 500 ml, w którym znajduje się 50 ml chloroformu. Dodać około 0,3 g dwuetylodwutiotkarbaminianu sodowego i wtrząsać silnie roztwór przez około 15 sekund. Po rozdzieleniu się warstw, usunąć warstwę chloroformową. Roztwór przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 ml, rozdzielacz spłukać wodą, dodać do roztworu 20 ml 5 n wodorotlenku potasowego, około 0,1 g wskaźnika, do wystąpienia zielonego zabarwienia. Sprawdzić za pomocą pH- metru pH roztworu, którego wartość powinna wynosić 12-13. W przypadku stwierdzenia niższej wartości, należy zwiększyć dodatek 5 n roztworu wodorotlenku potasowego. Dodać wskaźnika mieszanego fluoreksonu z tymołoftaleiną i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zaniku zielonej fluorescencji i pojawienia się różowego zabarwienia. Przy stosowaniu kalcesu w charakterze wskaźnika, miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy czerwonej na niebieską, bez odcienia czerwonego.

Równolegle z oznaczeniem wykonać ślepą próbę i uwzględnić jej wartość w końcowych obliczeniach na zawartość tlenu wapniowego. Jeżeli analizowana próbka zawiera około 1,5 % MnO, ekstrakcję można pominąć, miareczkując roztwór po odsączeniu wodorotlenków.

2.3.4 Obliczanie wyników. Zawartość tlenu wapniowego /X/ obliczyć w procentach według wzoru:

$$X = V$$

w którym: V - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego podczas miareczkowania, uzyskana po odjęciu wartości ślepej próby, w mililitrach.

2.3.5. Dopuszczalne różnice między wynikami przy zawartości tlenu wapniowego

‰	‰
6 do 21	0,32

2.3.6 Wykonanie oznaczania tlenu magnezowego. Odmierzyć pipetą o skontrolowanej pojemności 100 ml roztworu, przygotowanego, jak podano w punkcie 2.1.3, do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, ze szkła odpornego na wysoką temperaturę, postępując dalej jak opisano w punkcie 2.3.3., do przeprowadzenia ekstrakcji łącznie.

Roztwór przenieść do kolbki stożkowej pojemności 500 ml, rozdzielacz spłukać wodą, dodać 20 ml roztworu buforowego, oraz około 0,1 g wskaźnika czerni eriochromowej T. Sprawdzić pH roztworu, którego wartość powinna wynosić 9-10. W przypadku stwierdzenia niższej wartości, należy zwiększyć ilość dodawanego roztworu buforowego. Miareczkować wersenianem dwusodowym, do zmiany zabarwienia roztworu z różowofioletowej na niebieską. Równolegle z analizą wykonać ślepą próbę

2.3.7. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu magnezowego /X/ obliczyć w procentach według wzoru:

$$X = (V_1 - V) \cdot 0,72$$

w którym: V₁ - objętość roztworu wersenianu dwusodowego, zużytego do miareczkowania sumy tlenu wapniowego i tlenu magnezowego wobec czerni eriochromowej T, po odjęciu wartości ślepej próby, w mililitrach

V - objętość roztworu wersenianu dwusodowego, zużytego do miareczkowania tlenu wapniowego, wobec mieszanego wskaźnika fluoreksonu z tymołoftaleiną lub kalcesu, w mililitrach

0,72 - mnożnik obliczeniowy zużytych do zmiareczkowania ml wersenianu dwusodowego z CaO na MgO.

2.3.8. Dopuszczalne różnice między wynikami na zawartość tlenku magnezowego

%	%
0,50 do 1,00	0,10
1,00 do 4,00	0,20

- K o n i e c -