

wycof 1-04.83
12/88p 28

ob. 88/4011-16

6379

Ceramika szlachetna. Badania	N O R M A B R A N Ź O W A	BN - 70/7011-16
	Surowce ceramiczne Metody badań Analiza sedymentacyjna metodą pipetową	Zamiast: BN - 65/7011-16 W
		Gr.kat. I 59

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest analiza sedymentacyjna pipetowa prowadzona w celu określenia procentowych zawartości frakcji ziarnowych w surowcach i masach ceramicznych w zakresie od $63 \mu\text{m}$ do $2 \mu\text{m}$. W szczególnych przypadkach zakres stosowania metody może być rozszerzony do $1 \mu\text{m}$ przy jednoczesnym zmniejszeniu dokładności uzyskiwanych wyników.

1.2. Określenia

1.2.1. Frakcja ziarnowa - zbiór ziarn o określonym zakresie rozmiarów średnic zastępczych.

1.2.2. Średnica zastępcza ziarna - średnica kuli, która posiada tę samą gęstość i opada w cieczy z tą samą prędkością co dane ziarno.

1.3. Normy związane

PN-64/H-04184 Materiały ogniotrwałe. Oznaczanie gęstości
BN-64/7011-09 Surowce ceramiczne. Pobieranie i przygotowanie średnich próbek laboratoryjnych

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada metody. Analiza sedymentacyjna opiera się na zjawisku opadania, ruchem jednostajnym, zdyspergowanych w cieczach ziarn materiałów sypkich, przy czym prędkość opadania, zależna od gęstości i średnicy zastępczej ziarn jest uwarunkowana równaniem Stockesa. Pomiar stężenia zawiesiny po określonym czasie opadania i w określonej odległości od lustra cieczy dyspergującej pozwala określić skład ziarnowy badanej substancji. Metoda może być stosowana do próbek, których ziarna posiadają gęstość stałą w granicach $\pm 0,25 \text{ g/cm}^3$.

Instytut Przemysłu Szkła i Ceramiki

Ustanowiona przez Dyrektora dnia 3.XII.1970 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1.VIII.1971 r. /Monitor Polski nr..... poz...../

Druk i rozpowszechnianie Zakład Reprodukcyjny i WDB, Warszawa, ul. Królewska 27 -
- Dział Sprzedaży ul. Męcińska 13/15 tel. 10-20-28. Zam.nr 1889 z dn.14.XII.71 r.
Nakład 100+2

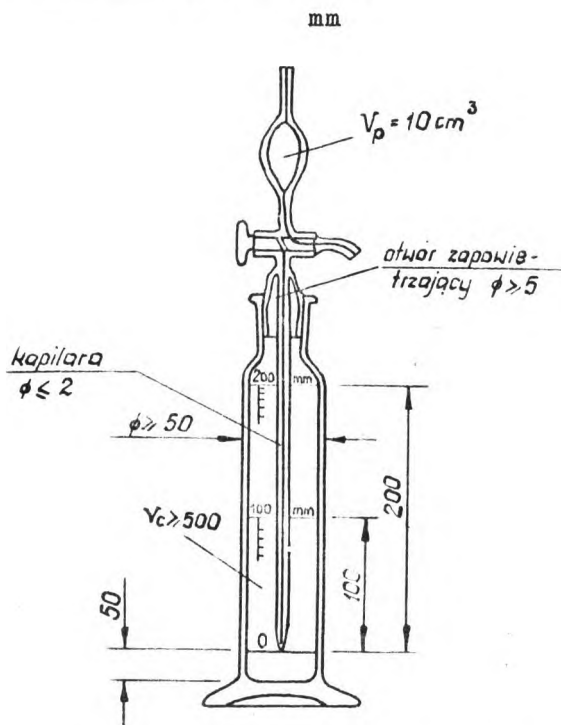
Cena zł. - 7,5

Ark.druk. 1,25

2.2. Przyrządy i materiały

- a/ cylinder sedymentacyjny z pipetą wg 2.3..
- b/ waga analityczna o dokładności $1 \cdot 10^{-4}$ g,
- c/ waga techniczna o dokładności $1 \cdot 10^{-2}$ g i nośności nie mniejszej niż 1 kg,
- d/ suszarka laboratoryjna z regulacją temperatury do 110°C ,
- e/ sito laboratoryjne o boku oczka nie większym niż $63 \mu\text{m}$,
- f/ naczynka wagowe szklane o pojemności 20 cm^3 i masie nie większej niż 20 g lub naczynka z cienkiej blachy odpornej na działanie odczynników chemicznych,
- g/ eksykator z czynnikiem osuszającym /n.p. CaCl_2 /,
- h/ pomocnicze przyrządy laboratoryjne jak zlewki, parownice, tryskawki, pędzel i stoper,
- i/ pomieszczenie lub urządzenie termostatyczne w zakresie $20 \pm 30^{\circ}\text{C}$ z dokładnością $0,5^{\circ}\text{C}$,
- j/ wytrząsarka laboratoryjna do butelek na 500 cm^3 lub dyspergator ultradźwiękowy,
- k/ woda destylowana i odczynniki dyspergujące jak szkło wodne, pirofosforan sodu $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]$, calgon lub inne w postaci roztworów 5%.

2.3. Cylinder sedymentacyjny z pipetą



Rys. 1. Cylinder sedymentacyjny

Cylinder sedymentacyjny przeznaczony do przeprowadzenia analizy stanowi naczynie szklane o średnicy nie mniejszej niż 50 mm i wysokości nie mniejszej niż 250 mm. Objętość cylindra nie może być mniejsza niż 500 cm^3 . Na tworzącej cylindra oznakowane są poziomy określające drogę opadania ziarn. Poziom "0" w odległości nie mniejszej niż 50 mm od dna naczynia, poziom "100 mm" w odległości 100 mm od poziomowi "0" oraz pozio. "200 mm" w odległości 200 mm od poziomowi "0".

W górnej części cylindra poniżej poziomów "100 mm" i "200 mm" znajduje się odcinek skali milimetrowej określający odległość od poziomu "0". Próbkę z cylindra sedymentacyjnego pobierane są przy pomocy specjalnej pipety wyposażonej w rurkę kapilarną o średnicy nie większej niż 2 mm i kran trójdrożny umożliwiający opróżnienie pipety bez wyjmowania jej z cylindra /rys.1/. Objętość pipety od szlif kramu do znaku na górnym przewężeniu wynosi 10 cm³. Cylinder sedymentacyjny powinien być wykonany ze szkła laboratoryjnego o dużej odporności chemicznej.

2.4. Cechowanie cylindra sedymentacyjnego i pipety

Cechowanie urządzeń pomiarowych polega na:

- wyznaczeniu rzeczywistej objętości cylindra napełnionego do poziomu "200 mm" lub "100 mm" wraz z wprowadzoną pipetą w temperaturze zbliżonej do temperatury prowadzenia pomiaru,
- wyznaczeniu rzeczywistej objętości pipety w temperaturze zbliżonej do temperatury prowadzenia pomiaru,
- wyznaczeniu rzeczywistej wysokości opadania ziarn dla każdej pobieranej próbki.

2.5. Wyznaczenie rzeczywistej objętości cylindra sedymentacyjnego

Przygotowany cylinder wysuszyć dmuchawką gorącego powietrza, a po wystygnięciu zważyć na wadze technicznej z dokładnością do 0,1 g. Wprowadzić pipetę do cylindra tak, aby wylot kapilarnej rurki pipety pokrywał się z poziomą "0" cylindra, kran trójdrożny ustawić w takiej pozycji, aby rurka była połączona z pipetą i zapełnić cylinder wodą destylowaną nieznacznie poniżej górnego poziomu /200 mm/ lub /100 mm/. Tak przygotowany cylinder wraz z pipetą przenieść do pomieszczenia termostatycznego na czas 2 do 3 godzin. Obok cylindra należy ustawić tryskawkę z wodą destylowaną. Po wyrównaniu się temperatur dopełnić cylinder wodą z tryskawki dokładnie do górnego poziomu. Następnie wyjąć pipetę i po obcieknięciu z niej wody zważyć napełniony cylinder z dokładnością do 0,1 g. Pomiar powtórzyć trzykrotnie.

Objętość cylindra wyznacza się z równania:

$$V_c = \frac{m_w}{d}$$

w którym:

- V_c - rzeczywista objętość cylindra sedymentacyjnego, cm³,
- m_w - masa wody zawartej w cylindrze, g,
- d - gęstość wody w temperaturze pomiaru, g/cm³.

2.6. Wyznaczanie rzeczywistej objętości pipety i rzeczywistej wysokości opadania ziarn dla każdej pobieranej próbki. W miarę pobierania pipetą kolejnych próbek z cylindra sedymentacyjnego poziom zawiesiny w cylindrze obniża się, a droga opadania ziarn maleje.

Rzeczywistą wysokość opadania ziarn dla poszczególnych pobieranych próbek i objętość pipety wyznacza się jednocześnie. W tym celu należy napełnić cylinder jak w punkcie 2.5. poddać termostatowaniu i dopełnić do górnego poziomu. Następnie pobiera się pierwszą pipetą wody destylowanej do zważonego uprzednio naczynka wagowego. Natychmiast po napełnieniu naczynka waży się na wadze analitycznej z dokładnością 2·10⁻⁴ g. Na podziałce w górnej części cylindra odczytuje się wysokość słupa cieczy po odebraniu pierwszej pipety. Postępując analogicznie po raz drugi odczytuje się wysokość słupa cieczy po odebraniu drugiej pipety itd. Masa wody

zważona w każdym eksperymencie pozwala określić objętość pipety w temperaturze w której prowadzono pomiary

$$V_p = \frac{m_w}{d} \quad /2/$$

w którym:

V_p - objętość pipety, cm^3 ,

m_w - masa wody zawartej w pipecie, g,

d - gęstość wody w temperaturze pomiaru, g/cm^3 .

Przebieg i wyniki cechowania aparatury można zestawiać w postaci tabeli cechowania. Przykładowy układ takiej tabeli podano w załączeniu niniejszej normy /załącznik nr 1/.

2.7. Przygotowanie zawiesiny. Ze średniej próbki laboratoryjnej pobranej zgodnie z normą BN-64/7011-09, należy odważyć na wadze analitycznej próbkę do analizy w stanie powietrznosuchym, tak aby na każde 100 cm^3 objętości cylindra przypadł 1 g badanej próbki. Równolegle należy pobrać badanej substancji do oznaczania wilgotności. Naważkę suchej próbki do analizy sedymentacyjnej należy wyznaczyć z równania:

$$N = N_o - \frac{N_o \cdot W}{100} \quad /3/$$

w którym:

N - naważka suchej próbki, g,

N_o - naważka próbki w stanie powietrznosuchym, g,

W - wilgotność, %.

Masę suchej próbki należy określić z dokładnością $1 \cdot 10^{-3} \text{ g}$. Zważoną próbkę przenosi się ilościowo na parowniczkę zmywając ją nieznaczna ilością wody destylowanej z tryskawki i do otrzymanej zawiesiny wkrapla się przy pomocy mikropipety roztwór odczynnika dyspergującego. Na każdy gram naważonej próbki należy wprowadzić $0,2 \text{ cm}^3$ 5% roztworu dyspergatora. W uzasadnionych przypadkach dopuszcza się stosowanie roztworów o niższych stężeniach np. 1% i dozowanie ich za pomocą biurety. Tak przygotowaną próbkę miesza się starannie pałeczką szklaną z gumowym końcem aż do rozmulenia wszystkich grudek. W dalszym ciągu zawiesinę zmywa się z parownicy na sito laboratoryjne o boku oczka nie mniejszym niż $63 \mu\text{m}$ ustawione na większej parownicy /zwykle stosuje się sito 63 lub $45 \mu\text{m}$. Sito zrasza się wodą z tryskawki i miękkim pędzlem rozmula się drobne grudki na powierzchni sita. Skoro wszystkie grudki zostały rozmulone i przesuwanie pędzla po próbce nie powoduje już powstawania mętnej zawiesiny, sito obraca się siatką do góry i strumieniem wody zmywa pozostałą na sicie resztę próbki do parownicy. Zawiesinę z parownicy przelewa się przez szeroki lejek do butelki laboratoryjnej na 500 cm^3 silnie wstrząsa i pozostawia na okres ok. 1 godziny. Jeżeli po upływie około jednej godziny zawiesina ulegnie skoagulowaniu /postać zważonego mleka/ wprowadza się drugą partię odczynnika dyspergującego w ilości $0,2 \text{ cm}^3$ na każdy gram naważonej próbki. Zawartość butelki ponownie wstrząsa się i pozostawia na okres jednej godziny. Czynność tę powtarza się aż do uzyskania prawidłowo zdyspergowanej nie koagulującej zawiesiny. Jeżeli zawiesina nawet przy znacznych dodatkach odczynnika dyspergującego koaguluje się, oznacza to, że jest stosowany niewłaściwy odczynnik dyspergujący. Należy wówczas przygotować nową próbkę i przeprowadzić próby dyspergowania jej innym odczynnikiem. Większość surowców i mas ceramicznych dysperguje się prawidłowo przy dodatku $0,2$ do $0,4 \text{ cm}^3$ 5% roztworu pirofosforanu

sodu na 1 g próbki. W celu ostatecznego sprawdzenia prawidłowego zdyspergowania, przygotowaną zawiesinę pozostawia się w termostatowanym pomieszczeniu do dnia następnego. Prawidłowo zdyspergowana zawiesina pozostawiona na okres ok. 24 godzin nie może wykazywać żadnych cech koagulacji /np. pierścieni Lizeganga/. Dopuszcza się też inne sposoby dobrania optymalnej ilości odczynników dyspergujących np. przez przygotowanie kilku cylindrów z próbkami, dodanie do nich różnych ilości odczynnika i oszacowanie w dniu następnym, w którym z cylindrów najwięcej ziarn utrzymuje się w zawieszynie. Po stwierdzeniu, w dniu następnym od dnia przygotowania zawiesiny, prawidłowego zdyspergowania, butelkę wraz z zawiesiną zakłada się na wytrząsarkę pracującą z częstotliwością ok. 10 cykli na sekundę i poddaje wytrząsaniu w ciągu jednej godziny. Można też zastosować dyspergowanie ultradźwiękowe w czasie około 10 minut, o ile nie stwierdza się koagulacji zawiesiny pod wpływem działania ultradźwięków. Po zakończeniu wytrząsania zawiesinę przelewa się z butelki do cylindra sedimentacyjnego. Pozostałość wymywa się z butelki przez kilkakrotne przemycie jej wodą. Do cylindra wprowadza się pipetę i dopełnia cylinder wodą destylowaną do górnego poziomu. Zawartość cylindra starannie miesza się i pozostawia cylinder wraz z pipetą w pomieszczeniu termostatycznym na okres ok. jednej godziny.

2.8. Obliczanie czasu pobierania próbek. Czas pobierania próbek określonych frakcji opadających w zawieszynie jest uwarunkowany równaniem Stockesa:

$$t = \frac{18 \text{ h} \eta}{g D^2 / d_s - d_c} \cdot 10^8 \quad /4/$$

w którym:

- t - czas opadania ziarn o określonej średnicy zastępczej, sek,
- h - droga opadania ziarn wyznaczona podczas cechowania cylindra dla kolejnych pobieranych prób, cm,
- n - lepkość cieczy dyspergującej w temperaturze pomiaru w pauzach,
- g - przyspieszenie grawitacyjne ziemi $g = 981 \text{ cm/sec}^2$,
- d_s - gęstość badanej substancji, g/cm^3 ,
- d_c - gęstość cieczy dyspergującej, g/cm^3 ,
- D - średnica zastępcza ziarna, μm .

Jako lepkość cieczy dyspergującej przyjmuje się lepkość wody w danej temperaturze.

Jako gęstość cieczy dyspergującej /w zakresie temperatur 20-30°C/ przyjmuje się wartość 1 g/cm^3 /gęstość wody powiększona przez wprowadzenie odczynników dyspergujących/.

Jako gęstość badanej substancji dla typowych surowców i mas ceramicznych, zawierających kaolinit, kwarc i skalenie, przyjmuje się wartość 2,60 g/cm^3 , dla innych substancji o znanym składzie można przyjąć wartości tabelaryczne, w przypadku badania substancji o nieznanym składzie gęstość należy wyznaczyć.

Wyniki obliczania czasów opadania dla poszczególnych próbek można zestawiać w tabeli. Przykładowy układ takiej tabeli umieszczono w załączniku do niniejszej normy /załącznik nr 3/.

2.9. Przebieg analizy sedimentacyjnej. Skoro temperatura przygotowanej zawiesiny wyrówna się z temperaturą pomieszczenia termostatycznego zawartość cylindra sedimentacyjnego należy starannie wymieszać, unikając przy tym wprowadzenia zawie-

siny w ruch wirowy. Z chwilą zakończenia mieszania naciska się stoper przyjmując zarazem ten moment za początek pomiaru /czas = 0/. Kolejne próby $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ pobiera się pipetą natychmiast po upływie czasu obliczonego dla poszczególnych frakcji. Przy pobieraniu prób należy unikać zakłóceń zawiesiny. Naczynko pipety należy równomiernie napełniać w ciągu około 15 sek., a po opróżnieniu i przepłukaniu pipety należy kurek powoli otworzyć, aby opadająca w rurce pipety ciecz nie powodowała zawirowań zawiesiny. Zebrane do naczynek wagowych próbki należy wysuszyć w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C do stałej masy i zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do $2 \cdot 10^{-4}\text{g}$. Przebieg analizy można zapisać w specjalnej tabeli obejmującej wszystkie mierzone wielkości /załącznik nr 3/.

2.10. Obliczanie wyników

2.10.1. Obliczanie wielkości próbki odniesienia. Za próbkę odniesienia uważa się masę ziarn, która zostałaby pobrana do pipety w przypadku, gdyby ziarna w zawieszynie nie uległy opadaniu. Wielkość próbki odniesienia określa równanie:

$$a_0 = \frac{V_p \cdot N}{V_c} \quad /5/$$

w którym:

V_p - objętość pipety, cm^3 ,

N - naważka próbki, g,

V_c - objętość cylindra sedymentacyjnego, cm^3 .

2.10.2. Obliczanie udziału poszczególnych frakcji w %. Udział frakcji jednostronnie ograniczonych /tzn. nie większych od określonej wielkości średnicy zastępczej/ określa równanie:

$$f_n = \frac{a_n}{a_0} \cdot 100\% \quad /6/$$

w którym:

a_0 - próbka odniesienia, g,

a_n - masa n-tej frakcji, g.

Udział frakcji dwustronnie ograniczonych /tzn. nie większych od określonej wielkości i nie mniejszych od określonej wielkości zastępczej/ określa równanie:

$$F_n = f_n - f_{n+1} \quad /7/$$

2.10.3. Przedstawienie wyników. Wyniki analizy sedymentacyjnej przedstawia się w postaci zestawienia procentowych udziałów frakcji jednostronnie ograniczonych i frakcji dwustronnie ograniczonych w ustalonym zaleźnie od potrzeby podziale na frakcje. Przedstawienie graficzne wykonuje się w układzie współrzędnych /lg D, %/, przy czym wykres frakcji jednostronnie ograniczonych łączy się linią ciągłą, a wykres frakcji dwustronnie ograniczonych przedstawia się w postaci bloków dla poszczególnych frakcji.

Przedstawienie wyników może być dokonane na specjalnym arkuszu /załącznik nr 4/.

2.11. Wymagana powtarzalność wyników. W dwóch przeprowadzonych pomiarach dla tej samej próbki rozbieżności wyników nie mogą przekraczać 5% błędu względnego w stosunku do zawartości frakcji jednostronnie ograniczonych.

K O N I E C

Nazwa placówki				 data		 podpis	
Cechowanie cylindra sedimentacyjnego Nr..... wg BN-70/7011-16							
1. Objętość cylindra przy napełnieniu do poziomu 200 mm temp...°C							
numer pomiaru	masa cylindra suchego w g	masa cylindra napełnionego w g	masa wody w g	objętość cylindra w cm ³			
1							
2							
3							
Objętość cylindra $V_c = \frac{\Sigma}{3} =$			$\Sigma =$				
2. Objętość cylindra przy napełnieniu do poziomu 100 mm temp...°C							
numer pomiaru	masa cylindra suchego w g	masa cylindra napełnionego w g	masa wody w g	objętość cylindra w cm ³			
1							
2							
3							
Objętość cylindra $V_c = \frac{\Sigma}{3} =$			$\Sigma =$				
3. Objętość pipety temp....°C							
numer pomiaru	masa naczynka suchego w g	masa naczynka napełnionego w g	masa wody w g	objętość pipety w cm ³			
1							
2							
3							
Objętość pipety $V_c = \frac{\Sigma}{3} =$			$\Sigma =$				
4. Długość drogi opadania ziarn							
przy napełnianiu do 200 mm				przy napełnianiu do 100 mm			
numer próbki	droga cm	numer próbki	droga cm	numer próbki	droga cm	numer próbki	droga cm
1		6		1		6	
2		7		2		7	
3		8		3		8	
4		9		4		9	
5		10		5		10	

Gęstość i lepkość wody w zależności
od temperatury

Temperatura °C	Gęstość g/cm ³	Lepkość g/cm sek.
15,0	0,99913	0,0114
16,0	0,99897	0,0111
17,0	0,99880	0,0108
18,0	0,99862	0,0106
19,0	0,99843	0,0103
20,0	0,99823	0,0101
21,0	0,99802	0,0098
22,0	0,99780	0,0096
23,0	0,99756	0,0094
24,0	0,99732	0,0091
25,0	0,99707	0,0089
26,0	0,99681	0,0087
27,0	0,99654	0,0085
28,0	0,99626	0,0083
29,0	0,99597	0,0081
30,0	0,99567	0,0080

Nazwa placówki		 data		 podpis			
Analiza sedymentacyjna pipetowa wg BN-70/7011-16							
..... nazwa próbki i charakterystyka				Temperatura pomiaru°C			
Objętość cylindra $V_c = \dots\dots\text{cm}^3$		Objętość pipety $V_p = \dots\dots\text{cm}^3$		Naważka próbki $N = \dots\dots\text{g}$		Dyspergator	
Ilość dyspergatora $\dots\text{cm}^3$ 5% roztw./g		Sposób dyspergowania.....		Napełnienie cylindra $h = \dots\dots\text{mm}$		Próba odniesienia $a_0 = \dots\text{g}$	
Przebieg analizy							
Numer próbki	Droga opadania cm	Frakcja μm	Czas w godz., min.,sek.	Masa naczynka pustego g	Masa naczynka z frakc. g	Masa frakcji g	Udział frakcji %
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							

Nazwa placówki Główne laboratorium IPSiO		1.11.1979 r. data		 podpis
Wynik analizy sedymentacyjnej metodą pipetową wg BN-70/7011-16				
..... Kaolin szlamowany Px-5 nazwa próbki i charakterystyka				
Odczynnik dyspergujący i jego ilość 0,4 cm ³ 5% roztworu Na ₄ P ₂ O ₇ /gram Sposób dyspergowania - dyspergowanie ultradźwiękowe 5 min.				
Lp.	frakcja w μm	udział w %%	frakcja od do μm	udział w %%
1	$\leq 60 \mu\text{m}$	100,0%	$\geq 60 \mu\text{m}$	0,0%
2	$\leq 40 \mu\text{m}$	98,5%	40 + 60 μm	1,5%
3	$\leq 30 \mu\text{m}$	96,0%	30 + 40 μm	2,5%
4	$\leq 20 \mu\text{m}$	90,0%	20 + 30 μm	6,0%
5	$\leq 10 \mu\text{m}$	77,0%	10 + 20 μm	13,0%
6	$\leq 6 \mu\text{m}$	67,0%	6 + 10 μm	10,0%
7	$\leq 4 \mu\text{m}$	59,0%	4 + 6 μm	8,0%
8	$\leq 2 \mu\text{m}$	44,5%	2 + 4 μm	19,5%
9	$\leq 1 \mu\text{m}$	31,5%	1 + 2 μm	13,0%
10			$\leq 1 \mu\text{m}$	31,5%

