HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	NORMA BRANŻOWA	BN-77/0602-20 Arkusz 02
	Analiza chemiczna żużli rafinacyjnych. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI GLINU, WAPNIA I MAGNEZU.	zamiast BN-71/0602-20
		Gr.kat.III 09

1. Zasada oznaczania. Rozpuszczanie próbki w mieszaninie kwasów siarkowego i fluorowodorowego.

Utlenienie próbki i wytrącenie Fe/III/ Al ewent.Cr III, Ti IV jako benzoesanów ze środowiska o PH 4,5. Rozpuszczenie osadu benzoesanów oddzielenie Al od Ti i Cr w postaci glinianu i kompleksometryczne oznaczanie glinu. W przesączu kompleksometryczne oznaczanie wapnia i magnezu.

2. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas siarkowy /1,83/, roztwór 1+1

b/ Kwas fluorowodorowy, roztwór 40 procentowy

c/ Kwas solny /1,18/, roztwór 1+1

d/ Kwas octowy lodowaty

e/ Amoniak /0,91/, roztwór 1+1

f/ Chlorek amonowy, stały

g/ Benzoesan amonowy, roztwór 10 procentowy

h/ Nadtlenek wodoru, roztwór 3 procentowy

i/ Roztwór do przemywania: 200 cm^3 roztworu benzoesanu amonowego wlać do 500 cm^3 wody i zakwasić kwasem azotowym do pH 4,5/ może się wytrącić osad, który na gorąco się rozpuszcza/.

3. Rozpuszczanie próbki i wytrącanie benzeosanów. Próbkę odważyć w ilości jak podano poniżej

Zawartość Al_2O_3 %	Odważka, g
od 0,2 do 10	1
powyżej 10 do 50	0,5

Instytut Metalurgii Żelaza

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem nr 23/77 z dnia 15.12.1977 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1.07.1978 r.

Próbkę umieścić w parownicy platynowej i rozpuścić w 20 cm^3 roztworu kwasu siarkowego /1+1/ i 15 cm^3 roztworu kwasu fluorowodorowego. Całość odparować do gęstych białych par kwasu siarkowego i dalej ogrzewać przez 15- 20 min. Po oziębieniu zwilżyć ścianki parownicy wodą i ponownie próbkę odparować jak podano wyżej. Czynność tę powtórzyć trzy razy.Następnie zawartość parownicy wytrawić około 30 cm^3 roztworu kwasu solnego /1+1/, całość przenieść do zlewki pojemności 600 cm^3 i uzupełnić gorącą wodą do 300 cm^3. Zawartość zlewki ogrzać utrzymując roztwór w temperaturze wrzenia do całkowitego rozpuszczenia siarczanów. Ewentualny osad siarczanu barowego lub ołowiawego odsączyć. Roztwór oziębić i dodać kroplami roztworu amoniaku /1+1/ aż do powstania pierwszego zmętnienia, które należy usunąć przez dodanie kroplami roztworu kwasu solnego /1+1/. Następnie dodać mieszając 2 g chlorku amonowego, 3 cm^3 kwasu octowego lodowatego, 20 cm^3 roztworu benzoesanu amonowego, po czym doprowadzić pH roztworu do około 4,5, posługując się roztworem amoniaku /1+1/ i roztworem kwasu solnego /1+1/, oraz uniwersalnym papierkiem wskaźnikowym.

Roztwór ogrzać do wrzenia, a następnie wolno gotować przez 5 min. Pozostawić przez 10-15 min w ciepłym miejscu do opadnięcia wsadu, a następnie sączyć przez średni sączek, przemywając zlewkę a następnie osad na sączku 4-5 razy gorącym roztworem beznoesanu do przemywania.

Przesącz zbierać do kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3, po oziębieniu uzupełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać /przesącz I/.

4. Oznaczanie zawartości glinu, wapnia i magnezu

4.1. Oznaczanie zawartości glinu

4.1.1. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas solny /1,18/, roztwory 1+1 i 1+100

b/ Kwas azotowy /1,4/, roztwór 1+1

c/ Wodorotlenek sodowy, roztwór 30 procentowy

Roztwór przechowywać w naczyniu ze sztucznego tworzywa

d/ Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczterooctowego /EDTA/, roztwór 0,025 M: 9,306 g EDTA wysuszonego uprzednio w temperaturze 80°C w czasie 1 godz. rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm^3, rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.

e/ Mianowany roztwór cynku 0,025 m: 1,6345 g metalicznego cynku rozpuścić w 30 cm^3 roztworu kwasu solnego /1+1/, dodając kilka kropli roztworu kwasu azotowego /1+1/ w celu przyśpieszenia rozpuszczania. Roztwór odparować do konsystencji syropu, rozcieńczyć 200 cm^3 wody, dodać 20 cm^3 roztworu buforowego, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm^3, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm^3 mianowanego roztworu cynku odpowiada 0,001274 g tlenku glinowego.

Sprawdzenie miana roztworu cynku. Odmierzyć dokładnie 40 cm^3 roztworu EDTA do kolby stożkowej pojemności 500 cm^3, rozcieńczyć wodą do objętości około 150 cm^3, dodać parę kropli roztworu fenoloftaleiny i zobojętnić roztworem amoniaku /1+1/ do słaboróżowego zabarwienia roztworu, po czym dodać kroplami ostrożnie roztworu kwasu solnego /1+1/ do zaniku zabarwienia i jeszcze 2-3 krople w nadmiarze /roztwór powinien mieć wartość pH 6,0-6,5/.

Do tak przygotowanego roztworu dodać 20 cm^3 roztworu buforowego, szczyptę oranżu ksylenolowego i miareczkować roztworem cynku do wystąpienia zmiany zabarwienia z żółtego w czerwonofioletową. Jeżeli po dodaniu wskaźnika roztwór nie jest żółty, ale przybiera zabarwienie o odcieniu czerwonofioletowym, należy dodać jeszcze parę kropli roztworu kwasu solnego /1+1/, aż do chwili uzyskania wyraźnego zabarwienia, kontrolując równocześnie wartość pH roztworu, uniwersalnym, papierkiem wskaźnikowym /pH 6,0 - 6,5/.

Stosunek stężeń /f/ roztworów EDTA i cynku obliczyć wg wzoru

$$f = \frac{40}{V}$$

w którym:

40,0 - objętość ściśle 0,025 M roztworu EDTA, cm^3

V - objętość roztworu cynku użytego do miareczkowania, cm^3

f - roztwór buforowy: 500 g octanu amonowego i 30 cm^3 kwasu octowego lodowatego rozpuścić w 1 dm^3, pH roztworu powinno wynosić 6,2

g - oranż ksylenolowy: 1 część oranżu ksylenolowego dobrze wymieszać z 100 częściami chlorku sodowego rozcierając oba składniki w moździerzu porcelanowym

h - fenoloftaleina, alkoholowy roztwór 0,1 procentowy

i - fluorek sodowy, roztwór 3 procentowy zobojętniony wobec fenoloftaleiny.

4.1.2. Wykonanie oznaczania. Osad benzoesanów spłukać wodą do zlewki, z której przeprowadzono strącanie, a resztki osadu na sączku rozpuścić gorącym roztworem kwasu solnego /1+1/. Sączek przemyć jeszcze 4-5 razy gorącym roztworem kwasu solnego /1+100/. Roztwór w zlewce odparować do objętości około 40 cm^3 i przelać do naczynia ze sztucznego tworzywa. Roztwór zobojętnić roztworem wodorotlenku sodowego i po zobojętnieniu dodać 20 cm^3 roztworu wodorotlenku sodowego w nadmiarze. Po ostudzeniu przelać roztwór do kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3, dopełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć przez sączek fałdowany do suchej zlewki, odrzucając pierwsze partie przesączu.

Z przesączu pobrać do zlewki pojemności 800 cm^3 następujące ilości roztworu:

400 cm^3 przy zawartości do 1 % Al_2O_3

200 cm^3 przy zawartości powyżej 1 % do 5 % Al_2O_3

100 cm^3 przy zawartości powyżej 5 % Al_2O_3

Do pobranej części przesączu odmierzyć z biurety 30 cm^3 roztworu EDTA, dodać 2-3 krople roztworu fenoloftaleiny i zobojętnić roztworem kwasu solnego /1+1/ do zaniku różowego zabarwienia. Następnie dodać 15 cm^3 roztworu buforowego i gotować przez 3 min. Ostudzić, dodać około 0,1 g oranżu ksylenolowego i ostrożnie odmiareczkować nadmiar EDTA mianowanym roztworem cynku do zmiany barwy z żółtej na fioletową. Do zmiareczkowanego roztworu dodać 50 cm^3 roztworu fluorku sodowego, ogrzać do wrzenia i gotować przez 3 min.

Roztwór ostudzić, dodać 0,1 g oranżu ksylenolowego i odmiareczkować uwolniony EDTA, mianowanym roztworem cynku do takiej samej zmiany zabarwienia jak przy pierwszym miareczkowaniu. Jednocześnie z analizą badanej próbki wykonać ślepą próbę, stosując takie same ilości odczynników.

4.1.3. Obliczanie wyników. Zawartość glinu /X/ wyrażone jako Al_2O_3, w procentach obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot f \cdot 0{,}001274}{m} \cdot 100$$

w którym:

V - objętość 0,025 M roztworu cynku zużytego podczas drugiego miareczkowania, mm^3

f - mnożnik korekcyjny do miana 0,025 M roztworu cynku

m - odważka próbki odpowiadająca pobranej do miareczkowania części roztworu, g

0,001274 - ilość Al_2O_3 odpowiadająca 1 cm^3 0,025 M roztworu cynku, g

4.1.4. Różnice między wynikami równoległych oznaczań nie powinny przekraczać przy zawartości Al_2O_3:

	do 1,0 %	-	0,05 %,
powyżej 1	do 3,0 %	-	0,08 %,
powyżej 3,0	do 6,0 %	-	0,15 %,
powyżej 6,0	do 10,0%	-	0,20 %,
powyżej 10,0	do 25,0%	-	0,25 %,
powyżej 25,0	do 50,0%	-	0,35 %.

4.2. Oznaczanie zawartości wapnia

4.2.1. Odczynniki i roztwory

a/ Amoniak /0,91/, roztwór 1+1

b/ Wodorotlenek potasowy, roztwór 5 N

c/ Wskaźnik mieszany: 1 część fluoreksonu /lub kalceiny/ + 1 część tymoloftaleiny + 100 części chlorku sodowego rozetrzeć dokładnie w moździerzu i całość dobrze wymieszać.

d/ Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczterooctowego, roztwór mianowany 0,02 M: 7,445 g EDTA wysuszonego uprzednio w temperaturze 80°C w czasie 1 godz. rozpuścić w wodzie przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm^3 rozcieńczyć wodą do kreski i dobrze wymieszać.

Sprawdzenie miana roztworu EDTA odważyć 2,0018 g węglanu wapniowego wysokiej czystości i umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm^3. Do kolby dodać około 20 cm^3 wody i kroplami roztworu kwasu solnego /1+1/ ogrzewając do całkowitego rozpuszczenia się osadu.

Roztwór gotować w ciągu 3-4 min, ostudzić kolbę, uzupełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać.

Odmierzyć 50 cm^3 tak przygotowanego roztworu wzorcowego do wysokiej zlewki pojemności 600 cm^3, dodać 50 cm^3 wody, 20 cm^3 5 N roztworu wodorotlenku potasowego około 0,1 g wskaźnika mieszanego i miareczkować roztworem EDTA do zaniku zielonej fluorescencji.

Stosunek stężeń /f/ roztworu EDTA obliczyć wg wzoru

$$f = \frac{50}{V}$$

w którym:

V - objętość roztworu EDTA zużyta do zmiareczkowania 50 cm^3 wzorcowego roztworu wapnia, cm^3

e - dwuetylodwutiokarbaminian sodowy, stały

f - chloroform

4.2.2. Wykonanie oznaczania. Z przesączu I po oddzieleniu benzoesanów /p.3/, odebrać do rozdzielacza pojemności 500 cm^3, 100 cm^3 roztworu i doprowadzić do pH roztworu do około 7-8 przy pomocy roztworu amoniaku /1+1/. Dodać 50 cm^3 chloroformu, około 0,1 g dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i silnie wytrząsać. Po rozdzieleniu się warstw usunąć warstwę chloroformową, dodać powtórnie dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i chloroformu powtarzając ekstrakcję dotąd, aż warstwa chloroformowa będzie zupełnie bezbarwna. Warstwy chloroformowe odrzucić, a fazę wodną przenieść do zlewki pojemności 600 cm^3 i rozdzielacz dobrze popłukać wodą. Następnie dodać 20 cm^3 5 N roztworu wodorotlenku potasowego, 100 cm^3 wody i sprawdzić pH, którego wartość powinna wynosić powyżej pH 12.

Miareczkować roztworem EDTA do zaniku zielonej fluorescencji. Równolegle z analizą badanej próbki wykonać ślepą próbę stosując takie same ilości odczynników.

4.2.3. Obliczanie wyników. Zawartość wapnia /X/ wyrażona jako CaO w procentach obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot f \cdot 0{,}0011216}{m} \cdot 100$$

w którym:

V - objętość roztworu EDTA zużyta podczas miareczkowania wapnia, cm^3

f - mnożnik korekcyjny do miana 0,02 M roztworu EDTA

0,0011216 - ilość tlenku wapniowego /CaO/ odpowiadająca 1 cm^3 0,02 M roztworu EDTA, g

m - odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu do miareczkowania, g.

4.2.4. Różnice między wynikami równoległych oznaczań nie powinny przekraczać przy zawartości CaO.

powyżej 1 do 10 % - 0,20 %,

powyżej 10 do 50 % - 0,40 %,

powyżej 50 do 80 % - 0,60 %.

4.3. Oznaczanie zawartości magnezu

4.3.1. Odczynniki i roztwory

a/ Amoniak /0,91/, roztwór 1+1

b/ Roztwór buforowy: 54 g chlorku amonowego rozpuścić w 350 cm^3 roztworu amoniaku /0,91/ przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm^3, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

c/ Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczterooctowego /EDTA/, roztwór mianowany 0,02 M; przygotować jak w 4.2.1. d.

d/ Wskaźnik czerń eriochromowa: 0,25 g czerni eriochromowej + 0,05 g czerwieni metylowej + 100 g chlorku sodowego rozetrzeć dokładnie w moździerzu i całość dobrze wymieszać.

e/ Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy stały

f/ Chloroform.

4.3.2. Wykonanie oznaczania. Z przesączu I po oddzieleniu benzoesanów /p.3/ odebrać do rozdzielacza pojemności 500 cm^3, 100 cm^3 roztworu doprowadzić do pH 7-8 przy pomocy roztworu amoniaku /1+1/ dodać 50 cm^3 chloroformu, około 0,1 g dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i silnie wytrząsać. Po rozdzieleniu się warstw usunąć warstwę chloroformową, dodać powtórnie dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i chloroformu powtarzając ekstrację dotąd, aż warstwa chloroformowa będzie zupełnie bezbarwna.

Roztwory chloroformowe odrzucić, a fazę wodną przenieść do zlewki pojemności 600 cm^3, rozdzielacz dobrze spłukać wodą, dodać 20 cm^3 roztworu buforowego, około 0,1 g wskaźnika czerni eriochromowej i miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy z czerwonofioletowej w zieloną.

4.3.3. Obliczanie wyników. Zawartość magnezu /X/ wyrażona jak MgO w procentach obliczyć wg wzoru:

$$X = \frac{/V_1 - V/ \, f \, . \, 0{,}0008064}{m} \, . \, 100$$

w którym:

V - objętość roztworu EDTA zużyta podczas miareczkowania wapnia, cm^3

V_1 - objętość roztworu EDTA zużyta podczas miareczkowania sumy CaO + MgO, cm^3

0,0008064 - ilość tlenku magnezowego /MgO/ odpowiadająca 1 cm^3 0,02 M roztworu EDTA, g

f - mnożnik korekcyjny do miana 0,02 M roztworu EDTA

m - odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu do miareczkowania, g

4.3.4. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości MgO:

powyżej 1,00 do 5,00 % - 0,12 %,

powyżej 5,00 do 10,00 % - 0,16 %,

powyżej 10,00 do 20,00 % - 0,20 %,

powyżej 20,00 do 50,00 % - 0,30 %.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-77/0602-20/02

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice, ul.K.Miarki 12/14

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-71/0602-20. Zmieniono układ normy dostosowując go do układu norm arkuszowych, wyodrębniając dotychczasową kompleksometryczną metodę analizy chemicznej oznaczenia Al_2O_3, MgO i CaO /jako tylko całkowite, wykreślając oznaczenie CaO rozpuszczalne w kwasie octowym/ w oddzielny arkusz normy /Ark.02/.

3. Autor projektu normy - inż.Teresa Capała, doc.dr inż.J.Jurczyk, mgr Krystyna Szeja