

SZKŁO BADANIA	NORMA BRANŻOWA	BN-69
	Spektrograficzne oznaczanie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , MnO , BaO , Li_2O , Sb_2O_3 , ZnO , B_2O_3 w szkłe	6803-05
		Grupa katalogowa 0809

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda spektrograficznego oznaczania zawartości tlenków glinu, żelaza, tytanu, wapnia, magnezu, manganu, baru, litu, antymonu, cynku i boru w różnych rodzajach szkła i w wadach szkła w podanym zakresie stężeń.

1.2. Zakres stosowania. Metoda obejmuje oznaczania:

- a) zawartości tlenku glinowego w zakresie 0,3 — 8,0%,
- b) zawartości tlenku żelazowego w zakresie 0,02 — 1,7%,
- c) zawartości tlenku tytanowego w zakresie 0,02 — 0,5%,
- d) zawartości tlenku wapniowego w zakresie 0,2 — 9,5%,
- e) zawartości tlenku magnezowego w zakresie 0,05 — 5,0%,
- f) zawartości tlenku manganowego w zakresie 0,05 — 3,0%,
- g) zawartości tlenku barowego w zakresie 1,0 — 11,3%,
- h) zawartości tlenku litowego w zakresie 0,2 — 11,0%,
- i) zawartości tlenku antymonowego w zakresie 0,1 — 1,5%,
- j) zawartości tlenku cynkowego w zakresie 1,0 — 11,3%,
- k) zawartości tlenku borowego w zakresie 1,0 — 11,6%.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada metody. Przygotowaną sproszkowaną próbkę miesza się z mieszką podstawową składającą się z proszku grafitowego i standardów wewnętrznych. Próbkę poddaje się wzbudzeniu w łuku prądu zmiennego z krateru elektrody grafitowej. Widma rejestruje się fotograficznie przy użyciu spektrografu kwarcowego na płycie spektrograficznej.

Różnicę zaczernień par linii analitycznych pierwiastka badanego i standardu wewnętrznego określa się fotometrycznie. Zawartość danego pierwiastka w próbce odczytuje się na podstawie krzywej analitycznej (w układzie: różnica zaczernień linii — logarytm stężenia) wykreślonej na podstawie serii wzorców spektralnych zmieszanych z mieszką podstawową i wzbudzonych w analogiczny sposób co próbka badana oraz zarejestrowanych na tej samej płycie.

2.2. Aparatura

- a) Spektrograf kwarcowy Zeiss Q-24 lub radziecki ISP-22 lub ISP-28 lub równorzędny średniej dyspersji.
- b) Generator łuku prądu zmiennego PS-39 lub DG-2 lub ABR-3 lub inny równorzędny.
- c) Fotometr Schnellphotometr Zeissa lub radziecki mikrofotometr MF-2 lub inny równorzędny.
- d) Spektroprojekt Zeissa lub inny równorzędny.

2.3. Sprzęt laboratoryjny:

- a) Tokarka do profilowania elektrod grafitowych.
- b) Moździerz agatowe.
- c) Sekundomierz.
- d) Okulary ochronne.

2.4. Materiały pomocnicze

a) Wzorce spektralne. Wzorcami spektralnymi są próbki szkieł przemysłowych lub szkieł specjalnie wytopionych na wzorce, rozdrobnionych do wielkości ziarna poniżej 0,06 mm o zawartości składników wzorcowych ustalonych na podstawie analiz chemicznych, wykonanych na podstawie ogólnych zasad obowiązujących dla wzorców analitycznych. Do analizy każdego rodzaju szkła należy stosować odpowiednią serię wzorców składającą się z trzech wzorców pierwotnych. Wzorce te muszą być tak dobrane, aby jeden z nich składem chemicznym odpowiadał próbce badanej, zaś dwa pozostałe tworzyły zakres zawartości składników badanych szerszy niż zakres zawartości składników oznaczanych w badanym szkłe. Dla wypełnienia zakresu należy przygotować w laboratorium dodatkowe wzorce mieszane, sporządzone przez zmieszanie w stosunku 1:1 wzorców pierwotnych po uprzednim wysuszeniu w temperaturze 105°C do stałej masy i odważeniu na wadze

Zgłoszona przez Instytut Przemysłu Szkła i Ceramiki
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Przemysłu Szkła i Ceramiki dnia 1 lutego 1969 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1970 r.
(Mon. Pol. nr 15/69 poz. 122)

analitycznej odpowiedniej ilości każdego wzorca. Mieszanie przeprowadza się w moździerzu agatowym do ujednolodnienia. Określenie zawartości składników wzorcowych we wzorcu mieszanym wylicza się na podstawie dokładnie ustalonych odważek. Ze względu na duży wpływ alkaliów na wyniki oznaczeń cynku oraz wpływ boru na wyniki oznaczeń żelaza i tytanu należy przy oznaczaniu tych pierwiastków przestrzegać zasady, aby alkalia i bor w serii wzorców nie były zróżnicowane i odpowiadały w przybliżeniu zawartości tych pierwiastków w próbce badanej.

b) Elektrody grafitowe spektralnie czyste. Elektrody w kształcie prętów długości 25 mm, średnicy $5 \div 6$ mm, przy czym elektroda górna zastrzona jest stożkowo, elektroda dolna płaska z kraterem. Głębokość krateru 4 mm, średnica krateru 1,5 mm.

c) Grafit sproszkowany spektralnie czysty.

d) Węglan strontu spektralnie czysty SrCO_3 .

e) Tlenek kobaltowo-kobaltowy spektralnie czysty Co_3O_4 .

f) Tlenek kadmu spektralnie czysty CdO .

g) Płyty spektrograficzne ORWO WU3 i ORWO WU4 lub inne równorzędne.

h) Wywoływacz średniej kontrastowości ORWO RO9 lub inny równorzędny.

i) Utrwalacz uniwersalny szybko działający.

j) Kwas octowy CH_3COOH 2% cz.d.a.

k) Kupferron ch.cz.

l) Atlas linii spektralnych.

m) Tablice linii spektralnych.

2.5. Kontrolna analiza jakościowa. Przy badaniu szkła o nieznanym składzie konieczne jest wykonanie spektralnej analizy jakościowej szacunkowej, która daje wstępne informacje o składzie badanej próbki i decyduje o zastosowaniu odpowiedniej serii wzorców spektralnych w dalszych badaniach ilościowych.

2.6. Oznaczanie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , MnO , BaO , Li_2O , Sb_2O_3 , ZnO

2.6.1. Przygotowanie mieszanki podstawowej. Składniki wchodzące w skład mieszanki podstawowej utrząć do wielkości ziarna poniżej 0,06 mm, suszyć do stałej masy w temperaturze 105°C , odważyć odpowiednie ilości, następnie wszystkie składniki mieszać w moździerzu do ujednolodnienia. Mieszanka podstawowa do analizy szkieł nie zawierających cynku składa się z proszku grafitowego, SrCO_3 i Co_3O_4 w stosunku $29 + 20 + 1$. Mieszanka podstawowa do analizy szkieł zawierających cynk składa się z proszku grafitowego, SrCO_3 , Co_3O_4 i CdO w stosunku $35 + 20 + 1 + 2$.

2.6.2. Przygotowanie próbek roboczych. W przypadku badania szkła pobrać próbkę szkła nie zawierającą wad, rozdrobnić wstępnie przez rozgrzanie w płomieniu utleniającym palnika lub w piecu do ciemnoczerwonego żaru i zanurzyć w zimnej wodzie. Wybrać najdrobniejsze kawałki szkła, suszyć i ucierać w moździerzu do wielkości ziarna poniżej 0,06 mm. W przypadku badania wad szkła wyciąć z próbki, dostarczonej do analizy, obszar zawierający wadę, a następnie tak pobraną próbkę myć, suszyć i każdą osobno ucierać w moździerzu do wielkości ziarna poniżej 0,06 mm. Sproszkować

próbki oraz mieszankę podstawową i wzorce spektralne suszyć w suszarce w temperaturze 105°C do stałej masy. Odważyć próbkę i każdy wzorec (tyle samo co próbki) oraz mieszankę podstawową w stosunku $1 \div 3$. Próbki i wzorce (każdy osobno) mieszać z mieszanką podstawową w moździerzu do ujednolodnienia, sporządzając w ten sposób próbki robocze. Próbkami roboczymi napełnić krater elektrod grafitowych napełniając każdą próbką roboczą trzy kolejne krater. Czołową powierzchnię kraterów zalepić kupferronem i ogrzewać elektrodę od podstawy nad mikropalnikami, aż zanikną dymy rozkładu kupferronu.

2.6.3. Warunki analizy

a) spektrograf z układem trójsoczewkowym

— szerokość szczeliny 0,01 mm,

— przysłona tarczowa $1,2 \text{ mm} \div 2 \text{ mm}$,

— przysłona irysowa 1:11,

— wysokość szczeliny ogranicza przysłona przepuszczająca światło zawsze przez tę samą środkową część,

b) spektrograf z soczewką sferyczną

— szerokość szczeliny $0,015 \text{ mm} \div 0,02 \text{ mm}$,

— wysokość szczeliny ogranicza przysłona przepuszczająca światło przez tę samą środkową jej część,

c) warunki elektryczne łuku prądu zmiennego

— 220 V,

— 9 A,

d) przerwa łukowa — 2 mm utrzymywana przez cały czas naświetlania próbki,

e) czas naświetlania próbki — 90 s,

f) rejestracja widma — płyty spektralne ORWO WU4 lub inne równorzędne,

g) obróbka fotograficzna płyt

— wywoływanie; czas wywoływania zależy od rodzaju użytego wywoływacza (np. wywoływacz ORWO RO9 + H_2O w stosunku 1:15 — czas wynosi 3 min, temperatura 20°C); podczas wywoływania płytę należy utrzymywać w wymiarowym ruchu; wywoływacz służy do jednorazowego użytku;

— przerywanie wywoływania: 30 s w 2% roztworze kwasu octowego,

— utrwalanie: utrwalacz uniwersalny; 10 min w temperaturze około 20°C ,

— płukanie: 30 min w bieżącej wodzie w temperaturze około 20°C .

2.6.4. Fotometrowanie. Żarówkę fotometru zapala się co najmniej na 20 min przed rozpoczęciem pomiarów. Prąd zasilający (w celu zapewnienia stałości jego napięcia) czerpie się z baterii o dużej pojemności lub też z sieci przez stabilizator. Fotometr ustawia się następująco: wysokość szczeliny 12 mm, szerokość szczeliny — 0,02 mm, powiększenie obrazu — 27 razy, odczyty — logarytmiczna skala zaczerpień W uwzględniająca funkcję Seidela. W każdym widmie zarejestrowanym na płycie oznacza się za pomocą fotometru zaczerpień spektralnych linii analitycznych pierwiastków badanych i standardów wewnętrznych. Fotometruje się pary linii analitycznych podane w tablicy z tym, że ze względu na koincydencję w przypadku wprowadzenia kadmu do mieszanki podstawowej nie należy fotometrować linii glinu Al 266,039 nm ($2660,39 \text{ \AA}$), w przypadku

obecności antymonu w badanym szkłe nie należy fotometrować linii glinu Al 265,250 n/m (2652,50 Å) i linii litu Li 323,261 n/m (3232,61 Å) oraz w przypadku obecności żelaza powyżej 0,5% Fe₂O₃ w badanym szkłe nie należy fotometrować linii wapnia Ca 300,689 n/m (3006,89 Å) i w przypadku obecności miedzi powyżej 0,1% CuO nie należy fotometrować linii wapnia Ca 299,731 n/m (2997,31 Å).

2.6.5. Obliczanie wyników. Odczyty skali logarytmicznej dla poszczególnych linii analitycznych podzielone przez 100 wyrażają zaczernienie tych linii. Dla każdego widma oblicza się różnicę zaczernień linii oznaczanych pierwiastków oraz linii standardów wewnętrznych wg wzoru

$$\bar{\Delta}W = W_p - W_{st} \quad (1)$$

w którym:

W_p — zaczernienie linii pierwiastka oznaczanego,

W_{st} — zaczernienie linii standardu wewnętrznego.

Z trzech widm próbki badanej oblicza się różnicę zaczernień. Następnie na podstawie znanego składu chemicznego wzorców spektralnych oraz otrzymanej dla każdego z nich średniej różnicy zaczernień wykreśla się dla oznaczanych składników krzywe analityczne

$$\bar{\Delta}W = f/\lg C \quad (2)$$

gdzie C — stężenie pierwiastka oznaczanego.

Krzywe analityczne sporządza się odkładając na osi rzędnych średnią różnicę zaczernień linii analitycznych

pierwiastka oznaczanego i standardu wewnętrznego, a na osi odciętych logarytm stężenia oznaczanego pierwiastka.

Na podstawie krzywych analitycznych odczytuje się logarytmy procentowych zawartości oznaczanych tlenków pierwiastków w badanych próbkach. Logarytmy przelicza się następnie na zawartość procentową.

2.7. Oznaczanie B₂O₃

2.7.1. Przygotowanie mieszanki podstawowej — zgodnie z 2.6.1, z tym że mieszanka podstawowa składa się z proszku grafitowego, SrCO₃ i Co₃O₄ w stosunku 39:20:1.

2.7.2. Przygotowanie próbek roboczych — zgodnie z 2.6.2, z tym że próbka robocza składa się z próbki analizowanej lub wzorca i mieszanki podstawowej w stosunku 1:30.

2.7.3. Warunki analizy — zgodnie z 2.6.3, z tym że na soczewkę przed szczeliną spektrografu nakłada się filtr o przepuszczalności 50% oraz widma rejestruje się na płycie spektrograficznej ORWO WU3 lub innej równorzędnej.

2.7.4. Fotometrowanie — zgodnie z 2.6.4, z tym że fotometruje się następującą parę linii analitycznych: pierwiastek oznaczany I B 249,678 n/m (2496,78 Å), standard wewnętrzny I Sr 256,947 n/m (2569,47 Å) dla zakresu stężenia oznaczanego pierwiastka boru od 1,5% do 11,6% B₂O₃.

2.7.5. Obliczanie wyników — zgodnie z 2.6.5.

Pierwiastek oznaczany	Długość fal		Standard wewnętrzny	Długość fal		Zakres stężenia oznaczanego pierwiastka %
	nm	Å		nm	Å	
I Al	265,250	(2652,50)	I Sr	256,947	(2569,47)	0,7 — 8,0
I Al	266,039	(2660,39)	I Sr	256,947	(2569,47)	0,3 — 6,0
I Fe	297,324	(2973,24)	I Co	298,959	(2989,59)	0,01 — 1,7
II Ti	308,803	(3088,03)	I Co	308,960	(3089,60)	0,02 — 0,2
I Ti	295,613	(2956,13)	I Co	298,959	(2989,59)	0,1 — 0,5
II Ca	317,933	(3179,33)	I Sr	293,183	(2931,83)	0,2 — 3,0
I Ca	300,689	(3006,89)	I Sr	293,183	(2931,83)	3,0 — 9,5
I Ca	299,731	(2997,31)	I Sr	293,183	(2931,83)	3,0 — 9,5
I Mg	277,983	(2779,83)	I Sr	293,183	(2931,83)	0,02 — 1,0
I Mg	278,297	(2782,97)	I Sr	293,183	(2931,83)	1,0 — 5,0
I Mn	293,306	(2933,06)	I Sr	293,183	(2931,83)	0,05 — 3,0
I Ba	307,159	(3071,59)	I Sr	293,183	(2931,83)	1,0 — 11,3
I Li	323,261	(3232,61)	I Sr	293,183	(2931,83)	0,2 — 5,0
I Li	274,131	(2741,31)	I Sr	293,183	(2931,83)	0,5 — 11,0
I Sb	287,792	(2877,92)	I Sr	293,183	(2931,83)	0,1 — 2,0
I Zn	328,233	(3282,33)	I Cd	340,365	(3403,65)	1,0 — 11,3

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Szkła i Ceramiki.

2. Wydanie 2 — stan aktualny: czerwiec 1985 r., poprawiono błędy.

3. Precyzja metody. Na podstawie statystycznej oceny wyników w załączonej tablicy podano precyzję metody, przedstawiając współczynnik zmienności wyrażony wzorem

$$\vartheta = \frac{s \cdot 100}{\bar{x}} \quad (1)$$

w którym:

s — odchylenie standardowe pojedynczego wyniku,

$\bar{x}$ — średnia arytmetyczna pięciu potrójnych oznaczeń wykonanych na pięciu płytach

oraz przedział ufności obliczony na poziomie prawdopodobieństwa 95%.

Granice podziału ufności dla otrzymanego średniego wyniku podano na podstawie wzoru

$$\mu = \bar{x} \pm t \bar{s} \quad (2)$$

w którym:

$\bar{x}$ — średnia arytmetyczna pięciu potrójnych oznaczeń wykonanych na pięciu płytach,

$\bar{s}$ — odchylenie standardowe średniego wyniku,

t — wartość wzięta z tablic rozkładu Studenta.

Składniki	$\vartheta, \%$	μ
Al ₂ O ₃	2,06	0,34 ±0,01
	2,56	1,70 ±0,05
	1,75	5,14 ±0,11

cd. tablicy

Składniki	$\vartheta, \%$	μ
Fe ₂ O ₃	2,84	0,025 ±0,001
	6,19	0,15 ±0,01
TiO ₂	5,00	0,04 ±0,002
	2,77	0,099 ±0,003
CaO	1,56	0,32 ±0,006
	1,41	9,55 ±0,17
MgO	6,97	0,068 ±0,006
	2,25	2,46 ±0,07
BaO	3,61	2,00 ±0,06
	2,51	4,14 ±0,13
	3,61	11,32 ±0,52
MnO	6,60	1,15 ±0,09
ZnO	8,25	0,97 ±0,07
	6,21	2,03 ±0,12
	6,11	11,35 ±0,64
LiO ₂	1,84	0,47 ±0,01
	4,63	1,00 ±0,06
Sb ₂ O ₃	5,10	0,52 ±0,03
B ₂ O ₃	5,95	1,10 ±0,07
	4,39	7,11 ±0,39
	3,47	10,03 ±0,43