ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1980

Seria: HUTNICTWO z. 21 Nr kol. 654

Stanisław GREGORCZYK
Andrzej WYCIŚLIK

Instytut Inżynierii Materiałowej
Politechnika Śląska

OZNACZANIE WOLFRAMU W ŻAROWYTRZYMAŁYCH STOPACH NA OSNOWIE NIKLOWEJ METODĄ ABSORPCJI ATOMOWEJ

Streszczenie. Opracowano metodę absorpcji atomowej, pozwalającą oznaczać wolfram w żarowytrzymałych stopach niklowych w zakresie od 0,01 do 7%. Polega ona na wytrąceniu kwasu wolframowego w obecności alkaloidów, a następnie jego rozłożenie kwasem fluorowodorowym w bombie teflonowej.

Oznaczanie wolframu w wieloskładnikowych stopach niklowych w obecności chromu, tytanu, niobu, tantalu i krzemu sprawiało zawsze wiele trudności w analizie chemicznej i to nie tylko metodą klasyczną [1] czy fotometryczną [2], ale również przy zastosowaniu metody absorpcji atomowej [3]. Składa się na to kilka czynników:

- materiał analizowany jest bardzo trudno rozpuszczalny,
- powstające w czasie rozpuszczania, na skutek hydrolizy kwaśnej, produkty o charakterze tlenkowym lub wodorotlenkowym tworzą otoczkę na cząsteczkach metalu, zatrzymując proces rozpuszczania,
- obecne w stopie inne pierwiastki zakłócają oznaczenie wolframu,
- niska czułość oznaczania wolframu utrudnia jego analizę, szczególnie przy małych zawartościach; zwiększenie odważki powoduje wzrost zasolenia roztworu, wpływając ujemnie na dalszy bieg analizy.

Autorzy niniejszego artykułu opracowali sposób postępowania, który umożliwia dokładne oznaczenie tego pierwiastka również przy niskich jego zawartościach. Polega on na ilościowym wytrąceniu koloidalnego kwasu wolframowego, powstałego w procesie kwaśnej hydrolizy w obecności mieszaniny alkaloidów: cynchoniny [4] i antypiryny, a następnie na rozłożeniu wydzielonego produktu i rozpuszczaniu go przy zastosowaniu podwyższonej temperatury i ciśnienia (w bombie teflonowej) w kwasie fluorowodorowym. Uzyskano dzięki temu całkowite rozpuszczenie próbki oraz oddzielenie wolframu od innych pierwiastków przeszkadzających. Ponadto dla zwiększenia czułości oznaczeń zastosowano dodatek fluorku amonowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki:

kwas solny (1,19), roztwory (1:1) i (1:20)
kwas azotowy (1,4)
kwas fluorowodorowy (40%)
fluorek amonowy, cz.d.a.
cynchonina, cz.d.a.
antypiryna, cz.d.a.

Roztwór alkaloidów; 4,2 g cynchoniny i 2,1 g antypiryny rozpuszczono w 50 ml kwasu solnego (1:1).

Wolfram metaliczny 99,9%. Podstawowy roztwór wzorcowy o stężeniu 10000 µg/ml przygotowano przez rozpuszczenie 1,000 g w 20 ml kwasu fluorowodorowego oraz azotowego (1,4), który dodawano porcjami po 1 ml do całkowitego rozpuszczenia wolframu.

Roztwór podgrzano do wrzenia i gotowano do odpędzenia tlenków azotu, ochłodzono i rozcieńczono wodą do 100 ml.

Tak otrzymany roztwór przechowywano w szczelnie zamkniętej butelce polietylenowej. Przez rozcieńczenie tego roztworu wodę sporządzano roztwory o stężeniu 1000 µg/ml i 500 µg/ml. Ten ostatni stosowano do optymalizacji warunków pomiarowych.

Aparatura i warunki pomiaru

Spektrofotometr absorpcji atomowej firmy Perkin-Elmer model 503 z wyposażeniem do pracy w płomieniu podtlenek azotu-acetylen, lampa wolframowa z katodą wnękową "Intensitron".

Szczegółowo dane do przeprowadzania oznaczeń podano w tablicy 1. Zastosowano wyjściowe ciśnienie i szybkości przepływów gazów zgodnie z instrukcją producenta aparatury.

Tablica 1

Zestawienie parametrów pomiarowych dla oznaczania wolframu

Długość fali	255,1 nm
Szerokość szczeliny	0,2 nm
Prąd lampowy	40 mA
Płomień	C_2H_2 - N_2O
Granica prostoliniowości	1500 µg/ml
Wysokość pomiarowa	9 mm
Stała czasowa	10 s

Sposób wykonywania oznaczeń

Odważkę próbki (tablica 2) umieszczono w szklanej zlewce o pojemności 200 ml, dodano 60 ml kwasu solnego (1,19) i ogrzewano łagodnie na płycie grzewczej do ustania reakcji, po czym wprowadzano porcjami po 1 ml kwasu azotowego (1,4). Roztwór zagotowano, rozcieńczono wodą do objętości ok. 100 ml, dodano 5 ml roztworu alkaloidów, wymieszano i na pół godziny umieszczono na płycie grzewczej (temp. 90°C). Skoagulowany osad odsączono przez podwójny twardy sączek w lejku z polietylenu.

Tablica 2

Roboczy schemat analityczny

Zakres pomiarowy W %	Odważka g	Objętość końcowa ml	Stężenie wolframu µg/ml
2 - 7	1.000	50	400 - 1400
0,1 - 0,5	2.500	25	100 - 500
0,01 - 0,1	5.000	25	20 - 200

Zlewkę i osad przemyto dwiema porcjami po 30 ml rozcieńczonego w stosunku 1:100 kwasu solnego z alkaloidami, a następnie jeszcze pięciokrotnie kwasem solnym (1:20).

Osad z sączkiem i z zebranym za pomocą małego kawałka zwilżanej amoniakiem bibuły osadem, który przylegał do zlewki, przeniesiono do teflonowego pojemnika bomby, dodano 5 ml kwasu fluorowodorowego, pojemnik szczelnie zamknięto i włożono do suszarki o temperaturze 120°C, ogrzewając w ciągu 2 godzin. Po oziębieniu roztwór przeniesiono ilościowo do polipropylenowej kolby pomiarowej o odpowiedniej objętości, dodano 0,1 g fluorku amonu, dopełniono do kreski i dokładnie wymieszano.

Roztwory wzorcowe przygotowano, posługując się danymi z tablicy 3, wprowadzając do nich również po 0,1 g fluorku amonowego i uzupełniając kwasowość 5 ml kwasu fluorowodorowego.

Próbkę odniesienia stanowił roztwór 0,1 g fluorku amonu w 5 ml kwasu fluorowodorowego, rozcieńczony wodą do tej samej objętości co roztwory próbek i wzorców.

Pomiary stężeń badanych próbek przeprowadzono w skali procentowej.

Tablica 3

Dane do przygotowania syntetycznych roztworów wzorcowych

Zawartość wolframu %	Ilości dodanych podstawowych roztworów wzorcowych Wolframu (ml)		Objętość końcowa ml
	10000 μg/ml	1000 μg/m	
2 - 7	2 - 7		50
0,1 - 0,5		2,5 - 12,5	25
0,01 - 0,1		0,5 - 5	25

Zestawienie wyników i wnioski

Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy 4. Dokładność oznaczeń proponowanej metody ustalono na podstawie badań próbek żarowytrzymałych stopów niklowych, uprzednio dokładnie przeanalizowanych innymi metodami oraz na podstawie niektórych wzorców zagranicznych, będących w naszym posiadaniu.

Tablica 4

Zestawienie wyników

Lp.	Nazwa próbki lub wzorca	Zawartość nominalna %	Zawartość znaleziona %
1	Nimonic (1)	6,0	5,92
2	Nimonic (7)	1,97	1,84
3	Nimonic (14)	4,40	4,29
4	Nimonic (15)	4,95	4,88
5	Udimet wzorzec NBS 1190	0,080	0,072
6	Jnc. 713 wzorzec NBS 1204	0,028	0,023

Jak widać z przytoczonych danych, metoda jest dostatecznie dokładna, prosta i tania.

LITERATURA

[1] STIOPIN W.W. i inni: Analiz czornych mietałłow, spławow i margańcowych rud. Mietałłurgia, Moskwa 1971.

[2] WOOD A.R.: Metallurgia 266, 39 (1969).

[3] ROONEY R.C., PRATT C.G.: Analyst 97, 400 (1972).

[4] MOSER Z., BLAUSTEIN W.: Chemie 52, 351 (1929).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВАХ
НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Р е з ю м е

Статья содержит разработанный метод атомной абсорбции, при помощи которой можно определить вольфрам в жаростойких никелевых сплавах в проделе от 0,01% до 7%. Этот метод оснований на осаждению вольфрамовой кислоты в присутствии алкалоидов, а затем происходит его разложение фтористоводородной кислотой в тефлоновой бомбе.

TUNGSTEN DETERMINATION IN HEAT RESISTANT NICKEL-BASE-ALLOYS
BY THE METHOD OF ATOMIC ABSORPTION

S u m m a r y

A method of atomic absorption was developed. It allows for the tungsten to be determined in heatresistant nickel-base-alloys within the range 0,01 to 7%. It consists in precipitating tungsten acid in the presence of Alkaloids with its following decomposition by hydrofluoric acid in the teflon bomb.