

## Določanje Al v jeklu pri vsebnosti od 0,005-0,080 %

Metoda, po kateri odstranjujemo železo in druge moteče elemente z lugom, oziroma metoda, po kateri železo le reduciramo, da ne moti obarvanega kompleksa aluminijskega, ne dajeta sprejemljivih rezultatov.

Z merjenjem optične gostote z eriokromciani-  
nom obarvanega kompleksa aluminijskega iz čiste raz-  
topine po odstranitvi motečih elementov s pomoč-  
jo Hg-katode, dobimo dobre rezultate.

Metoda je razmeroma enostavna in hitra in primerna za kontrolne laboratorije.

Pri ocenjevanju tehnoloških lastnosti jekla igra aluminij važno vlogo. Če ga dodajajo jeklu samo za pomirjenje in dezoksidacijo, pospešuje tudi fino zrnatost jekla.

Iz vsebnosti Al v jeklu moremo sklepati na stopnjo desoksidacije jekla, obenem pa moremo oceniti še mehanske lastnosti jekla, kot so: velikost avstenitnega zrna, kalivost, stopnjo grafitizacije, zarezno žilavost, odpornost proti oksidaciji legiranega jekla. Z vsebnostjo Al v jeklu moremo tudi predvideti njegovo denitrirno sposobnost.

Aluminij za pomirjenje uporabljajo v obliki čistega aluminijskega ali kot leguro s silicijem ali manganom in ga zaradi velike afinitete do kisika in dušika dodajajo pri fabricaciji jekla takoj po preddesoksidaciji z manganom ali silicijem. Leguro dodajajo jeklu v peči ali v ponovci, čist Al pa vedno v ponovco ali celo v kokilo med ulivanjem.

Ce ima jeklo Al preko 0,1 %, že bolj gosto teče. Tako jeklo ima sicer vključke  $Al_2O_3$ , vendar le-ti stremijo za tem, da se naberejo na površini ali na robovih ingota. Pri dodajanju aluminijskega, enako kot pri dodajanju silicija, se razvija toplota, ki povzroči redukcijo žilindre in teoretično tudi razžveplanje jekla.

Aluminij desoksidira in denitrira jeklo, kar ima za posledico vpliv na velikost zrna in na stopnjo grafitizacije.

Svoječasno so mislili, da je grafitizacija funkcija časa, v katerem je bilo jeklo podvrženo zvišani temperaturi. Zadnje čase pa dokazujejo, da je Al tisti, ki zaradi povezave z  $N_2$ , ki je raztopljen v jeklu, zmanjša stabilnost železovega karbida, posebno pri zvišani temperaturi. Posebno važno je to tedaj, če je Al več in ne samo toliko, da bi se vezal samo na  $N_2$ .

Grafitizacije pri vsebnosti Al od 0,01—0,04 % niso opazovali.

Vezava Al na  $N_2$  vpliva na trdnost jekla. Fino zrno pri primerni vsebnosti Al ostane tudi pri

zvišanih temperaturah (do 1000° C) neizpremenjeno. Če pa manjka v jeklu  $N_2$ , pa se Al-nitrid v avstenitu raztaplja. Prisotnost Al-nitrida znižuje torej občutljivost jekla napram vročini in zvišuje prekalivost jekla. Prekalivost je sicer pri večjem zrnu večja, vendar jeklo poka pri kalenju, kar povzroča veliko zrno in ima tudi sicer nižje mehanske lastnosti.

Vsebnost Al od 0,02—0,04 % povzroči fino zrnatost, le-ta pa poviša zarezno žilavost pri sobni temperaturi. Če ima normalizirano jeklo aluminij, je boljša njegova zarezna trdnost, kar je posledica fine zrnatosti jekla zaradi vsebnosti Al.

Optimalno vsebnost Al v jeklu sodijo na 0,02 do 0,05 % v kombinaciji z 0,15—0,30 % Si. Vendar moramo, če želimo vplivati na fino zrnatost jekla, tako jeklo prej preddesoksidirati, ker bi se sicer prisoten Al vezal najprej na  $O_2$ , do katerega ima večjo afiniteto kot do  $N_2$ .

Vodika v jeklu Al ne veže, le-ta se adsorbira na pri desoksidaciji nastali  $Al_2O_3$  in  $H_2$  ostane v jeklu v obliki mehurčkov.

Konkretno pri nas v jeklarni obstaja še vedno problem zrnatosti predvsem vzmetnega in ogljikovega jekla. Pri enakem doziranju silicija (ki tudi vsebuje Al) 150 kg/32 ton za preddesoksidacijo in 15—30 kg aluminijskega/32 ton za pomirjenje dobivajo pri enakih ostalih pogojih enkrat grobo, drugič pa fino avstenitno zrno.

Iz tako ozkega področja, kako v naprej vplivati na to, pri nas nismo delali preiskav in se naslanjamo več ali manj na poprečne podatke ostalih jeklarn v Jugoslaviji.

Zaradi vseh tej dejstev je poznavanje vsebnosti aluminijskega v jeklu zelo važno in kemijska analiza jekla na vsebnost Al v njem more že vnaprej nakazati, kakšne lastnosti od jekla lahko pričakujemo in v kakšne svrhe ga bomo uporabili.

Pripominjamo, da je določitev metode določanja aluminijskega v jeklu prva faza raziskav na področju vpliva vsebnosti aluminijskega v jeklu na njegove lastnosti.

IZ LITERATURE posnemamo več pojmov, s katerimi označujemo Al v jeklu. Vsa imena kot so: celokupni (totalni), kislinotopni, kislinonetopni, kovinski, oksidni in nitridni niso našla postopkov določaja v kemiji. Zato srečujemo poenostavljeno razdelitev aluminijskega v jeklu, kot je: v trdni kovinski raztopini železa nastopajoči Al, na kisik vezan

Al v obliki mešanih oksidov in na dušik vezan Al v obliki mešanih oksidov in na dušik vezan v obliki različnih nitridov.

Kemijska analitika pa je ločila:

1. kislinitopni Al
2. kislintonetopni Al
3. celokupni (totalni) Al,

ki ga predstavljata vsota 1. in 2.

Pri vseh avtorjih, ki so nastopali in se še pojavljajo, srečujemo klasične gravimetrične in moderne fotometrične metode določanja prej navedenih vrst aluminija v jeklu. Prednjačijo fotometrične metode, kjer merimo intenzivnost obarvanega kompleksa aluminija s tako ali drugačno organsko substanco. Gravimetrične metode predvsem za majhne količine Al zaradi nenatančnosti niso zaželeno. Mednje spada metoda, ki jo navaja za višje količine Al (večji od 0,5 %) Handbuch für das Eisenhüttenwesen Band 2 z 8-hydroxichinolinom (oxinom) s predhodnim odločanjem železa in drugih motečih elementov z elektrolizo s Hg-katodo.

Ostale metode pa, ki jih nekateri avtorji navajajo (Wurz, Neuberger) kot alternativne in po katerih določajo aluminij v prisotnosti železa in mangana in drugih, oziroma le-te maskirajo ali kako drugače odstranijo, so nenatančne, saj dopuščajo do 25 % izgube oz. napake. Neuberger in sodelavci so že l. 1955 uporabili metodo za določanje Al s predhodnim odstranjevanjem železa in drugih motečih elementov s pomočjo ekstrakcije z etiletom, vendar so v poznejših letih ugotavljali celo 11 % izgube pri takem načinu dela.

### Eksperimenti

Britanski standardi navajajo metodo določanja kislinitopnega in kislintonetopnega Al in mi smo metodo prikrojili našim prilikam in pogojem tako, da določamo celokupni aluminij. Netopni del po raztapljanju jekla smo po odstranjevanju silicija razkrojili, in ga dodali v kislino raztopljenemu delu jekla. Tako smo mogli določiti kovinski Al, oksidni in nitridni Al skupaj.

Neuberger-Wurz »lug metodo« smo preizkusili, ker je hitrejša. Ta metoda pa zanemarja kislintonetopni del aluminija (to so le tisočinke procenta). Vendar napake niso možne le zaradi tega. Z lugom oborjeno železo in ostali elementi potegnejo s seboj še nekaj aluminija, ker se le-ta adsorbira na feri-hidroksidu.

Metoda nam ni dajala jasnih barvnih prehodov, očitno zaradi ostajanja sledov železa v filtratu po obarjanju železa z natrijevim lugom. Kompleksi so bili izredno močno obarvani, saj smo že pri vsebnosti Al = 0,037 % dobili ekstinkcije > 1,500 in popolnoma raznolika neuporabna paralelna od-

čitanja. Tudi topljenje jekla (1 g v 20 ml HCl 1:4) ni šlo brez težav, trajalo je predolgo (tudi preko noči).

Neubergerjev članek v Stahl und Eisen 22 iz leta 1965 navaja metodo določanja aluminija brez odločanja železa idr. elementov z elektrolizo ali z ekstrakcijo, temveč le z metanolom in askorbinsko kislino reducira železo, da le-ta ne tvori obarvanega kompleksa, ki bi pri fotometričnem določanju motil obarvani kompleks aluminija. S to metodo nismo dobili dobrih rezultatov. Barva kompleksa ni bila obstojna, krivulja ni bila ravna, vrednosti, ki smo jih v paralelkah dobivali, niso bile enake, saj je bilo že na oko opaziti različno obarvanje Al-kompleksa. Ekstinkcije so se gibale pri paralelkah od 0,502—0,553, oz. od 0,653—0,745 pri višjih vsebnostih Al. Če smo se za obarvanje aluminija namesto eriokromcianina poslužili chromazurola S, so ekstinkcijske vrednosti pri nizkih vsebnostih Al varirale (za višje % Al je bilo bolje) kljub domnevni večji stabilnosti barve, ki jo avtor chromazurolo pripisuje.

Po vseh poskusih dobiti metodo, ki bi bila razmeroma hitra in natančna, smo se odločili za metodo z elektrolitskim odstranjevanjem železa in drugih motečih težkih kovin s Hg-elektrodo.

### Hg-elektroliza

Elektrolitsko ločenje elementov s Hg-elektrodo smo izvedli v elektrolitski celici. Izdelana je iz Pyrex steklene cevi in jo sestavljajo Hg-elektroda in Pt-anoda. Površina katode znaša pri nas cca 66,4 cm<sup>2</sup> in je s srebrno žico, zataljeno v steklo zvezana z izvorom električnega toka preko usmernika (0—6 A; 0—60 V). Anodo predstavlja špiralno zvit platinski trak, premera cca 0,8 cm in je prav tako z izvorom toka zvezan s srebrno žico in zataljenim kontaktom preko usmernika. Med anodo in katodo je 1,5 cm razdalje. Elektrolitska celica je hlajena s tekočo vodo, ki cirkulira tako, da je temperatura enaka sobni (v nobenem primeru ne sme presegati 40° C, ker bi se sicer reakcija odvijala prepočasi).

Elektrolizer nima vdelanega mešalca, kar pri manjših zatehtah vzorca niti ni potrebno, ker se nabira amalgam zaradi pritrjenega magneta ob stene elektrolizerja. Tako ostaja površina katode vedno čista in aktivna za nadaljnjo tvorbo železovega in drugih amalgamov. Elektroliza je pri nelegiranih jeklih končana v 30—45 minutah, dalj pa traja, če sta prisotna tudi Cr- in Mo-jona.

Zivo srebro in destilirana voda, kot vse ostale kemikalije (kislina) morajo biti čistoče »pro analysi«. Za začetno, tj. prvo elektrolizo uporabimo Hg, ki je že 2 × sprejel amalgam, nato ga pa uporabimo še za 6 določitev, pri zatehtah do 0,5 g jekla.

Z elektrolizo odločimo iz raztopine poleg vsega III. val. Fe še Cr-, Ni-, Co-, Cu-, Mn-, Ti-, V-, Zr- in še Mo-jone, kar pa elektrolizo znatno podaljša. Odlaganje železa in ostalih elementov je funkcija tokove gostote in stopnje kislosti elektrolita in časa trajanja procesa. Maksimalno odlaganje dosežemo z večjo tokovo gostoto in minimalno prosto kislino.

Nekaj teh elementov sicer še ostane v elektrolitu, posebno joni Ti, V, Zr, Mn, Pb in II val. Fe.

Pri eventuelni večji množini kroma v elektrolitu prosto kislino nevtraliziramo z dodatkom 10 % -ne raztopine natrijevega karbonata že pred elektrolizo ali med njo.

Ko po določenem času odstranimo vse moteče elemente, elektrolizo prekinemo pod tokom in v čisti raztopini določimo Al ev. gravimetrično pri večjih vsebnostih aluminija ali fotometrično.

### Reagenti za obarvanje

Za obarvanje aluminija se poslužimo lahko več vrst organskih barvil, ki aluminij vežejo v značilno obarvan kompleks. Najbolj znan od teh barvil je erikromcianin R, ki ga uporabljajo predvsem v Nemčiji in Angliji (Amerika manj) in je na tržišču znan pod različnimi imeni kot so: erikromcianin R (3 : 3'-dimetyl-4-hydroxyfuchson-5 : 5' -dicarboxylic kislina; frm. Geigy) ali Alysarolcyamin R, Omega chromcyanin R, Solochromcyanin R, Chromoxancyamin RA.

Poznamo pa še: chromazurol S in Aluminon. Chromazurolu S dajejo nekateri prednost pred erikromcianinom R zaradi večje obstojnosti barve.

Prav na barvo reagenta imajo pa močan vpliv pri vseh barvilih, posebno pa še pri erikromcianinu stopnja kislosti elektrolita, njegova koncentracija, čas, ki je potreben za razvijanje barve in temperatura. Optimalna stopnja kislosti je od pH 5,9—6,1. Čas za razvijanje barve kompleksa so merili (od 10 minut do 1 ure) in ugotovili, da je optična gostota največja po 15—30 minutah, pri temperaturi 16—23° C merjeno pri valovni dolžini 530 μm.

### Metode določanja aluminija po elektrolitskem odločanju motečih elementov s pomočjo fotometričnega merjenja vsebnosti so po različni literaturi različne.

Preizkusili smo Kochovo metodo, po kateri smo odstranjevali ostanke elementov po elektrolizi z obarvanjem z žveplovodikom. Ker pa postopek zahteva mnogo filtriranja, spiranja in izparevanja na minimalen volumen, je metoda dolgovozna. Z rezultati paralelnih določitev, posebno kar zadeva vsebnost Al < 0,02 %, nismo bili zadovoljni in smatramo, da se pri paralelkah zaradi tolikega spiranja in izparevanja spreminja stopnja

kislosti, ki pa je bistveni vpliven faktor na razvijanje barve kompleksa in njegove obstojnosti. Izvršili smo mnoga merjenja, ekstinkcijske vrednosti so se za 0,048 % Al gibale od 0,412—0,475 ali za 0,005 % Al od 0,078—0,092 ali za 0,080 % Al od 0,790—0,850.

Zato smo se končno odločili za:

### Metodo določanja celokupnega aluminija v nelegiranih in nizkolegiranih jeklih s pomočjo odločanja železa in drugih težkih kovin z elektrolizo in fotometričnim merjenjem z erikromcianinom R ustvarjenega aluminijevega kompleksa.

#### Princip metode

Iz vzorca, raztopljenega v razredčeni žvepleni kislini, odločimo moteče elemente z elektrolizo s Hg-katodo in iz čiste raztopine alikvotnemu delu dodamo erikromcianin R pri pH 6 in merimo optično gostoto obarvanega Al-kompleksa pri 530 μm s spektralnim fotometrom.

#### Uporabnost metode

Za vsebnosti Al od 0,002—0,10 % je metoda uporabna za nelegirano in nizkolegirano jeklo.

Dovoljena odstopanja med paralelkami a x (0,004 + 0,04 % Al) % (po Stahl und Eisen

Kalender)

Število paral.

določitev	2	3	4	5	6	7	8	9
a	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	1,5

#### Potrebne aparature

Standardna laboratorijska oprema, spektralni fotometer.

Elektrolizer s Hg-katodo in Pt-anodo.

Usmernik 0—60V, 0—6 A.

#### Potrebne kemikalije

Zveplena kislina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p. a. (sp. t. 1,84)

Zveplena kislina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p. a. (razredčena 1 : 9)

Zveplena kislina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p. a. (razredčena 1 : 2)

Zveplena kislina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p. a. (sp. t. 1,037: 35 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 9) v 100 ml bučko in z vodo dopolniti do marke).

Solna kislina HCl (0,1 N)

Fluorovodikova kislina HF p. a.

Kalijev piro-sulfat K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> p. a.

Tioglikolna kislina 80 %

Natrijev hidroksid NaOH p. a. 30 % ut.

Živo srebro Hg p. a.

Vodikov peroksid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> p. a. 30 %

Erikromcianin R 0,1 % -na raztopina (0,1 g raztopimo v malo vode v 100 ml merilno bučko, dolijemo 6 ml 0,1 N HCl, dopolnimo z vodo do marke in dobro premešamo. Barva je obstojna eno uro)

Amonacetat p. a. CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>

Natrijev acetat p. a. CH<sub>3</sub>COONa

Ocetna kislina p. a. CH<sub>3</sub>COOH 100 %



Puffer raztopina: 274 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  + 109 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  + 6 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  razredčimo z vodo na 6 lit., pH puffra naj bo 5,9—6,1

Kovinski Al p. a. 99,995 %

Standardna raztopina Al (0,2000 g Al 99,995 % raztopimo v 20 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 2) in dodamo nekaj kapljic  $\text{H}_2\text{O}_2$  p. a. 30 %. Prelijemo v 1000 ml mer. bučko, dopolnimo do marke, odpipetiramo 100 ml v 1000 ml mer. bučko in dopolnimo do marke.

1 ml te raztopine je 0,02 mg Al

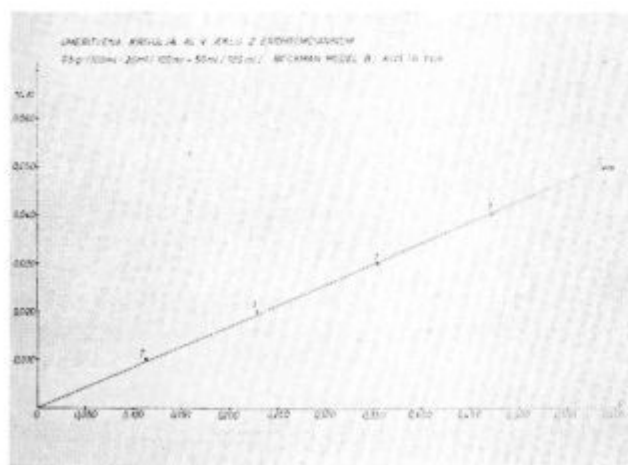
Indikator papir pH 0,5—5

### Postopek

Odtehamo 0,5 g vzorca v 150 ml čašo in dodamo 35 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 : 9. Pokrito z urnim steklom raztopimo na vročem. Filtriramo skozi bel trak, speremo z vročo vodo in filtrat ujamemo v 100 ml merilno bučko. Oborino sežgemo, odstranimo silicij s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in HF, iz ostanka napravimo talino s  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  in izluženo dodamo filtratu v bučki. (Opomba 1). Raztopino v bučki dopolnimo do marke z vodo, odpipetiramo alikvotni del. 20 ml prenesemo v elektrolitsko celico, dodamo 30 ml destilirane vode in elektroliziramo 30—45 minut, da je elektrolit čist, oziroma brezbarven. Pod tokom ga spustimo iz celice, speremo celico z vodo, elektrolit prefiltriramo skozi bel trak v 100 ml bučko, dodamo 3 kapljice tioglikolne kisline, dopolnimo z vodo do marke, odpipetiramo alikvot 50 ml (opomba 2). Raztopini dodamo 30 %-nega NaOH do pH 3 (kontroliramo z indikator papirjem) in prelijemo v 100 ml merilno bučko. Dodamo 5 ml erikromcianin raztopine in 10 ml puffer raztopine pH 6, dopolnimo do marke, dobro premešamo in po 15—20 minutah izmerimo optično gostoto napram slepi probi pri  $530 \mu\text{m}$  na spektralnem fotometru v kivetu 1 cm. Z izdelane krivulje odčitamo rezultat.

### Slepa proba

Za slepo probo vzamemo ferrum reductum ali standardno jeklo, ki je zanesljivo brez aluminija



in postopamo točno tako kot z vzorcem. Z vrednostjo slepe probe postavimo ničlišče in odčitavamo na fotometru čiste ekstinkcije.

### Umeritvena krivulja

Krivuljo izdelamo s pomočjo standardnih jekel (normala) z znanimi različnimi vsebnostmi aluminija in pod enakimi pogoji kot je že pri postopku opisano.

Krivuljo izdelamo tudi s pomočjo standardne raztopine z različno vsebnostjo aluminija, ki jo iz birete dodajamo raztopljenemu čistemu železu (ferrum reductum) v količini od 2,5—12,5 ml in postopamo enako kot smo že v postopku opisali. Dobljene vrednosti ekstinkcij naneseemo na ordinato koordinatnega sistema, na katerega abscisi so nanešene količine Al v % ali  $\mu\text{g}$ . Krivulja mora biti ravna in ima izhodišče v 0-točki sistema.

Za umeritveno krivuljo izdelana raztopina je dala rezultate, ki so prikazani v tabeli I in po kateri smo krivuljo izdelali.

Tabela I

Dodani Al %	Opt. gostota E 1 cm kiv. $530 \mu\text{m}$	Opt. gostota sred. vrednost E
0,010	0,102; 0,125; 0,095; 0,130	0,113
0,020	0,228; 0,222; 0,230; 0,230	0,227
0,030	0,350; 0,350; 0,360; 0,340; 0,365	0,353
0,040	0,470; 0,470; 0,471; 0,470; 0,480; 0,462	0,470
0,050	0,587; 0,585; 0,590; 0,587; 0,590; 0,588	0,588

### Opombe

Kislinotopnemu delu aluminija smo pridružili kislinotopni del, ki se giblje običajno v redu velikosti tisočinke procenta. Če je silicija, ki je v jeklu raztopljen v obliki metasilicijeve kisline, več kot en procent, uparimo žveplenokisli filtrat do žvepljenih par, netopno pa odfiltriramo kot opisano.

2. Če je procent aluminija večji od 0,15, vzamemo manjši alikvot, razliko do 50 pa nadomestimo z dodatkom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sp. t. 1,037.

Da dokažemo ponovljivost in natančnost metode, smo izbrali štiri različne standardne vzorce jekla z znanim % Al. Iz rezultatov, ki so prikazani v tabeli II, je razvidno, da koeficient nihanja S pada z naraščajočo vsebnostjo aluminija, kar pomeni, da je metoda vse bolj točna, če je vsebnost Al večja od 0,0050 %. Smemo pa trditi, da je tudi za 0,0050 % Al metoda dobra, ker je koeficient nihanja izpod 15 % in je toleranca po

Al %	E <sub>i</sub>	E	x <sub>i</sub>	$\bar{x}$	$\frac{\Delta}{x_i - \bar{x}}$	$\frac{\Delta^2}{1.10^{-8}}$	$\frac{\sigma}{1.10^{-4}}$	S %	Nar. tol.	S. E. K. tol.
0,0050	0,050	0,0535	0,0048	0,0048	0,0000	0	5,92	12	± 0,0018	± 0,0029
	0,048		0,0050		0,0002	4				
	0,046		0,0040		0,0008	64				
	0,053		0,0049		0,0001	1				
	0,065		0,0058		0,0010	100				
	0,049		0,0045		0,0003	9				
0,020	0,230	0,228	0,0197	0,0197	0,0000	0	6,0	3	± 0,0018	± 0,0036
	0,232		0,0201		0,0004	16				
	0,236		0,0210		0,0013	169				
	0,225		0,0195		0,0002	4				
	0,220		0,0190		0,0007	49				
	0,225		0,0195		0,0002	4				
	0,230		0,0197		0,0000	0				
	0,220		0,0190		0,0007	49				
	0,229		0,0197		0,0000	0				
	0,033		0,389		0,386	0,0331				
0,385		0,0330	0,0001	1						
0,390		0,0334	0,0005	25						
0,386		0,0330	0,0001	1						
0,390		0,0334	0,0005	25						
0,385		0,0330	0,0001	1						
0,380		0,0325	0,0004	16						
0,388		0,0330	0,0001	1						
0,382		0,0328	0,0001	1						
0,048		0,545	0,551	0,0465		0,0472	0,0007	49	3,4	0,72
	0,548	0,0465		0,0007	49					
	0,545	0,0465		0,0007	49					
	0,544	0,0465		0,0007	49					
	0,540	0,0460		0,0012	144					
	0,577	0,0490		0,0018	324					
	0,550	0,0470		0,0002	4					
	0,565	0,0485		0,0013	169					
	0,560	0,0480		0,0008	64					
	0,559	0,0480		0,0008	64					

Stahl und Eisen Kalender (S. E. K. tol.) nižja od vsebnosti aluminija in višja od naravne tolerance (Nar. tol.). Koeficient nihanja smo izračunali po formuli:

$$S = \frac{\sigma \cdot 100}{\bar{x}} \%$$

kjer pomeni:

$\sigma$  — standardna deviacija  
 $\bar{x}$  — poprečna dobljena vrednost Al (matem. sredina)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}} \quad \Delta = x_i - \bar{x}$$

kjer pomeni:

$\Delta$  — razlika med posameznimi določitvami in srednjo vrednostjo

$x_i$  — posamezna določitev za vsebnost Al  
 $n$  — število določitvev

Naravno toleranco smo izračunali tako, da smo po Gaussovi teoriji (krivulji) srednji poprečni vrednosti prišteli, oz. odšteli  $3\sigma$ .

Iz tabele še razberemo, da nam po statistični obdelavi rezultatov, oziroma po naravni toleranci izpadeta za vsebnost aluminija = 0,048 % od desetih dva rezultata (podčrtana v tabeli), ki sta pa po S. E. K. v mejah toleranc.

Vsi ostali rezultati za različne vsebnosti aluminija so v mejah naravnih toleranc in so  $\sigma$  in S izredno nizki.

Metoda je torej natančna in jo moremo uporabiti za vsebnosti celokupnega aluminija od 0,0050 do 0,080 %, kar je bil naš namen.

## Literatura

1. Med tekstom navedena
2. Journal of the Iron and Steel Institut 1962/sept.
3. Analyst Vol. 90
4. British Standard 1121: Part 35: 1955
5. British Standard 1121 C: 1955
6. Journal of the Iron and Steel Institut 1955/jan.
7. Koch, Dedic: Spurenanalyse 1964
8. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Bd. 2
9. Archiv für Eisenhüttenwesen 4/1955
10. BISRA 1958/nov.

## ZUSAMMENFASSUNG

Das Aluminium, wenn es im Stahl in minimalen Mengen fast als Unreinlichkeit auftritt, wirkt wesentlich auf seine Eigenschaften ein. Eine gut ausgesuchte und richtige Bestimmungsmethode dieser minimalen Mengen ist ausserordentlich wichtig. Das Probieren mehrerer Methoden hat gezeigt, dass die genaueste Methode jene ist, bei welcher wir in der elektrolytischen Zelle mit Hg: bzw. Pt-Elektrode die Ionen der störenden Elemente ausschlei-

den und aus der reinen Lösung die optische Dichte des mit Eriochromcyanin gefärbten Aluminiumkomplexes bei der Wellenlänge von  $530 \mu\text{m}$  bei  $16\text{--}23^\circ\text{C}$  15–30 Minuten nach der Einfärbung in der 1 cm Küvette messen.

Die statistische Bearbeitung der Untersuchungsergebnisse von vier englischen Standardproben mit bekanntem Aluminiumgehalt hat gezeigt, wie gross die Richtigkeit bzw. die Genauigkeit der beschriebenen Methode ist.

## SUMMARY

When Al appears in steel in very small quantities closely as trace, it influences the properties of the steel strongly. It is of great importance to select proper method for these small quantities determination. Testing different methods it was found out that the most exact method is the one using Hg or Pt electrode to separate ions of interfering elements. Out of pure solution optic density

is measured photometricly by eriochromcyanin coloured aluminium at wave length  $530 \mu\text{m}$ ,  $16^\circ\text{--}23^\circ\text{C}$  after 15 — 30 minutes of colouring in 1 cm absorption cell.

Statistical treatment of results made on four samples of english steel with known Al content showed the exactness and properness of the method.