

MUSTAFA MEMIĆ
RANKA LUČIĆ

Originalni naučni rad
UDC:669.162.263.014.621

Određivanje fosfora u čelicima, indirektno, mjerenjem koncentracije bizmuta odnosno molibdena u bizmut-fosfomolibdatnom kompleksu metodom AAS

Pored poželjnih elemenata u čeliku se u većim ili manjim količinama nalaze i nepoželjni elementi kakav je fosfor. Pri sadržaju fosfora od 0,2 % i na niskim temperaturama žilavost čelika praktično pada na nulu. Iz tih razloga poznavanje sadržaja fosfora u čeliku je od izuzetne važnosti. Fosfor u čelicima najčešće je određivan spektrofotometrijski kao fosfomolibdat u redukovanim ili neredukovanim oblicima. Iako je puno korištena, ova metoda ima svojih nedostataka, tako da se nastoji iznaći nove metode za određivanje fosfora u čeliku. AAS se nameće kao dobro rješenje, međutim direktna metoda ne može biti primjenjena za određivanje fosfora, zbog rezonantnih linija koje se nalaze u UV području na talasnim dužinama: 177,5; 178,3 i 178,8 nm. U ovom radu, za određivanje fosfora razvijena je indirektna metoda-AAS, bazirana na formiranju bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa, i njegovoj ekstrakciji sa metil-izobutil ketonom. Bizmut, odnosno molibden koji se u ovom kompleksu nalaze u poznatom stehiometrijskom odnosu sa fosforom određivani su AAS.

Ključne riječi: čelik, fosfor, bizmut-fosfomolibdatni kompleks, AAS

1. UVOD

Čelik kao legura željeza i ugljenika, osim ova dva elementa sadrži i druge elemente, kao što su: silicijum, fosfor, volfram, vanadijum, hrom, nikl, molibden, mangan, titan. Sadržaj nekih elemenata (mangana, bakra i silicijuma) namjerno se povećava na kraju proizvodnog procesa dok je sadržaj fosfora, sumpora, kiseonika i azota u čeliku štetan i nepoželjan pa se u toku procesa proizvodnje čelika nastoji smanjiti što je više moguće. Fosfor u količinama u kojima se nalazi u čeliku neznatno povećava čvrstoću, a znatno može da smanji istezanje, obradljivost hladnom deformacijom i posebno žilavost. Pri sadržaju fosfora od 0,2 % i na niskim temperaturama žilavost čelika praktično pada na nulu.

Zbog sposobnosti da povećava krtost, fosfor pogoduje mehaničkoj obradi mekih čelika. Iako čelici sa većim sadržajem fosfora pokazuju veću sposobnost isticanja i bolje ispunjavaju kalupe, pri toploj obradi kovanjem i valjanjem pokazuju sklonost pucanju tako da veći sadržaj fosfora nije poželjan [1].

Prema sadržaju fosfora i sumpora i prema čistoći čelici se klasificuju:

- obični čelik (P i S max. po 0,060 %)
- kvalitetni čelik (P i S max. po 0,045 %)
- plameniti čelik (P i S max. po 0,035 % ili 0,030 %) [2].

Adresa autora: Univerzitet u Sarajevu, Prirodno-matematički fakultet, Sarajevo, BiH

Rad primljen: 20. 05. 2011.

Fosfor u uzorcima se ne određuje direktno atomskom apsorpcionom spektroskopijom zbog bliskih rezonantnih linija fosfora koje se nalaze u UV području na talasnim dužinama 177,5; 178,3 i 178,8 nm gdje postoje brojne interferencije. Za određivanje fosfora moguće je primijeniti indirektnu metodu atomske apsorpcione spektroskopije koja se zasniva na formiranju tercijarnog bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa, njegovoj ekstrakciji sa izo-butilmetylketonom i mjerenu bizmута odnosno molibdena u organskoj fazi [3, 4, 5].

Metoda je modifikacija metode bazirane na formiranju antimoni-fosfomolibdata i određivanju antimona atomskom-apsorpcionom spektroskopijom. Ekstrakcija bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa se izvodi sa metil – izobutil ketonom. Metoda je primjenjiva za različite vrste čelika i željezo. Većina elemenata koji ulaze u sastav čelika ne uzrokuje interferencije. Nikl ne uzrokuje interferencije čak i kada je prisutan u količini do 400 puta većoj nego fosfor, titan ne interferira ako se tretira sa velikim količinama askorbinske kiseline. Niobijum i tantal se lako uklanjaju (ako su prisutni) perhloratnom kiselinom. Antimon interferira stvaranjem kompleksa antimoni-fosfomolibdata, ali ovo ne predstavlja praktičan problem jer antimon nije nađen u čeliku [3]. Indirektna AAS metoda određivanja fosfora se zasniva na mjerenu apsorbance molibdena ili bizmuta, te određivanju koncentracije navedenih elemenata u čeliku.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za određivanje sadržaja fosfora u čeliku, analizirano je 6 uzoraka čelika koji su uzeti iz fabrike

„FAMOS“ Istočno Sarajevo. Uzorci čelika su: Č. 4230, Č. 1530, Č. 3840, Č. 4320, Č. 4150, Č. 4134.

Kao slijepa proba je korišteno željezo za redukciju, proizvođač „Kemika“ Zagreb, stepen čistoće p.a. Uzorci su analizirani indirektnom metodom atomske apsorpcione spektroskopije, pomoću spektrometra „AA240FS Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer, Varian“. Radi poređenja rezulta fosfor u uzorcima čelika je određivan metodom UV/VIS spektrometrije za što je korišten instrument „Spectrophotometer UV/VIS Carry 50, Varian“.

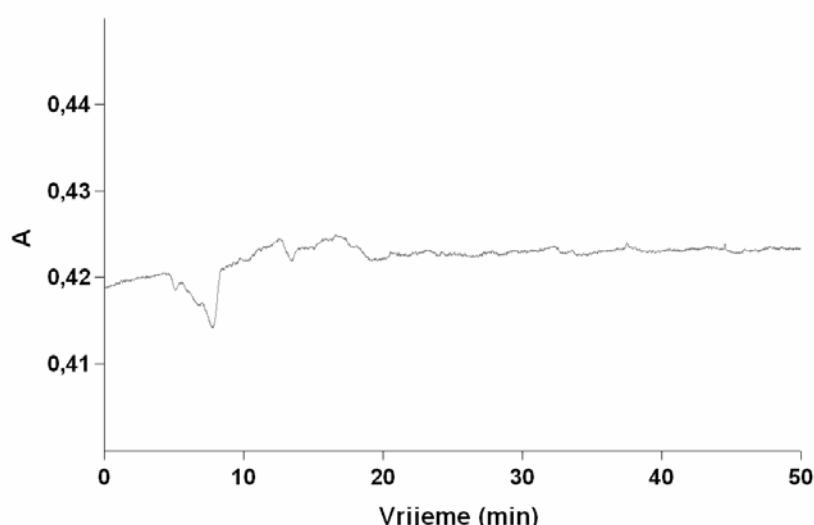
Svi uzorci i slijepa proba su prije rastvaranja odmašćeni potapanjem u aceton i osušeni na vazduhu. Rastvaranje je izvedeno sa smjesom koncentrovane nitratne i koncentrovane hloridne kiseline uz zagrijavanje i uparavanje do vlažnog ostatka. Ohlađenim uzorcima su dodate koncentrovana nitratna kiselina i hidrobromidna kiselina i zagrijavanje je nastavljeno do potpunog izdvajanja crvenih para broma. Nakon ponovnog hlađenja uzorka zagrijavanje je nastavljeno uz dodatak koncentrovane perhloratne kiseline do pojave gustih bijelih para čime je proces rastvaranja završen. Uzorci su ohlađeni, dodata je redestilovana voda i preneseni su u odmjerne sudove od 250 cm³ uz filtriranje po potrebi [6]. Prije samog određivanja fosfora u čeliku metodom indirektnе atomske apsorpcione spektroskopije-plamena tehnika, prov-

ereni su neki eksperimentalni uslovi koji su navedeni u literaturi [3] kao najoptimalniji za formiranje bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa. Potvrđeni su navodi iz literature da je za podešavanje kiselosti rastvora najoptimalnije koristiti perhloratnu kiselinu, čija koncentracija u rastvoru treba da bude 0,25 mol dm⁻³. Najjednostavnije i veoma efikasno sredstvo za redukciju je askorbinska kiselina 10 %.

2.1. Provjera brzine formiranja i vremena stabilizacije bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa

Prije nego se pristupilo određivanju fosfora u čeliku, ne oslanjajući se na literaturne podatke provjrena je brzina formiranja BiPMo kompleksa i vrijeme njegove stabilnosti u vodenom rastvoru, kako bi se mogao procjeniti period u kojem nastali kompleks treba ekstrahovati sa organskim rastvaračem. Kinetika vodenog rastvora bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa (BiPMo) je snimana na talasnoj dužini 720 nm 50 minuta.

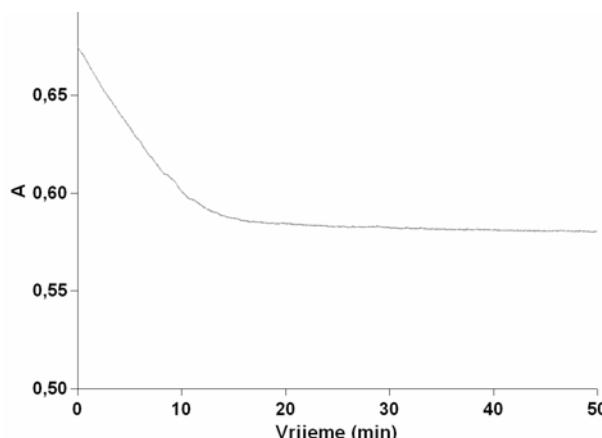
Sa slike 1 se jasno vidi da je kompleks formiran i postaje stabilan 20 minuta nakon pripreme rastvora. Takođe je vidljivo da nema promjena u stabilnosti nagrađenog kompleksa narednih 30 minuta, što je sasvim dovoljno da se izvrši ekstrakcija istog i snimanje apsorbance radi određivanja sadržaja fosfora spektrofotometrijski u UV/VIS području iz vodenog rastvora.



Slika 1 - Kinetika vodenog rastvora bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa

Kinetika ekstrahovanog rastvora izo-butilmetylketona je takođe snimana, 50 minuta na talasnoj dužini 670 nm. Razlog praćenja kinetike u ovom slučaju jeste, provjera vremena kada je kompleks najstabilniji u organskom rastvaraču i koje je to vrijeme u kome treba izvršiti mjerenja. Kako se sa slike 2 vidi prvih petnaestak minuta dolazi do zna-

čajnog pada apsorbance. Nakon toga narednih 35 minuta nema značajnijih promjena vrijednosti apsorbance analiziranog rastvora tako da se nakon ekstrakcije BiPMo kompleksa izo-butilmetyl ketonom uzorci mogu analizirati spektrofotometrijski poslije stajanja 15 minuta. Period od 35 minuta nakon toga nije konačan, ali je dovoljan za analizu velikog broja uzorka.



Slika 2- Kinetika bizmut-fosfomolibdatnog kompleksa ekstrahovanog sa izo-butilmeliketonom

2.2. Pripremanje uzoraka i standarda za analizu fosfora u čeliku

Nakon provjere i izbora najoptimalnijih uslova za formiranje i stabilnost BiPMo kompleksa pripremljeni su uzorci za analizu. Uzorci su tretirani sa 10 % rastvorom askorbinske kiseline, zagrijani do ključanja, ohlađeni, a zatim je dodat rastvor 0,12 mol dm^{-3} natrijum molibdata, rastvor bizmuta 0,001 mol dm^{-3} i 10 % rastvor askorbinske kiseline. Nakon 30 minuta koliko je potrebno za redukciju uzorci su ekstrahovani sa izo-butilmelil ketonom i ostavljeni 15 minuta da se kompleks stabilizuje. Isti postupak je proveden i sa standardnim rastvorima u kojima je koncentracija fosfora 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 2,0 mg dm^{-3} . Zbog interferencije koje se javljaju u plamenu ako se kao rastvarač koristi organska supstanca (prije svega dobija se visoka vrijednost apsorbance), pripremljeni standardi i uzorci su nakon ekstrakcije sa izo-butilmelil ketonom uparavani na umjerenoj temperaturi i uz minimalan dodatak koncentrovane nitratne kiseline i 30 % hidrogen peroksida, do potpunog razaranja organske faze. Uzorci su upareni do vlažnog ostatka, a zatim uz minimalan dodatak nitratne kiseline 1:4 prenijeti u odmjerne sudove od 25 cm^3 i dopunjeni do marke. Ovako pripremljeni vodeni rastvor u uzorku su analizirani na sadržaj bizmuta i molibdена tehnikom atomske apsorpcione spektrometrije plamena tehnika uz korištenje slijepoje probe i standarda sa kojima je provedena ista procedura. Slijepa proba je bila čisto željezo za koju se podrazumijeva da ne sadrži fosfor. Bizmut je određivan uz vazduh-acetilenski plamen, a molibden uz azot-suboksid – acetilenski plamen. Radi poređenja rezultata pripremljena je ista serija standarda fosfora i uzorka čelika, koji su tretirani na isti način do formiranja BiPMo kompleksa koji je ekstrahovan sa izo-butilmelil ketonom. Nakon 15 minuta potrebnih za stabilizaciju kompleksa, sadržaj fosfora u uzorcima je određivan metodom UV/VIS spektrometrije na 670 nm.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Prije određivanja bizmuta, odnosno molibdена iz uzorka čelika, metoda AAS je testirana sa standardnim vodenim rastvorima ovih metala, pri čemu su dobijene odlične kalibracione krive sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0,990$ za bizmut i $R^2 = 0,999$ za molibden kada su korišteni standardni rastvor koncentracije $C = 10, 20, 30 \text{ mg dm}^{-3}$ za ove metale.

Kako je metodom AAS, umjesto fosfora, u uzorcima čelika određivan bizmut, odnosno molibden, koncentracije bizmuta odnosno molibdена vezanog za fosfor u BiPMo kompleksu preračunate su na osnovu poznatog stehiometrijskog (molskog) odnosa ovih metala i fosfora koji ostvaruju u bizmut-fosfomolibdatnom kompleksu.

S obzirom da je odnos Bi prema P, 1:1 preračunavanjem se došlo do sljedećih koncentracija bizmuta u standardnim rastvorima: $C = 1,35; 2,70; 5,39; 10,80 \text{ mg dm}^{-3}$. Na isti način se došlo do koncentracija molibdена u standardnim rastvorim uzimajući u obzir odnos P:Mo=1:18 u bizmut-fosfomolibdatnom kompleksu.

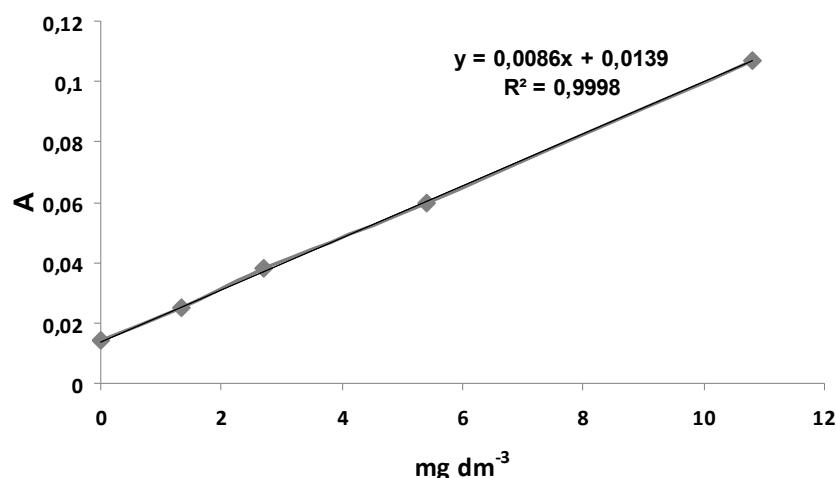
Koncentracije molibdена u standardnim rastvorima bile su: $C = 1,12; 2,23; 4,45; 8,92 \text{ mg dm}^{-3}$. Snimljene su kalibracione krive ovako pripremljenih standarda i u odnosu na njih mjerena je apsorbanca bizmuta odnosno molibdена u uzorcima čelika.

Kalibraciona kriva na slici 3 predstavlja apsorbancu u funkciji koncentracije standardnih rastvora bizmuta dobijenih nakon provedenog kompletognog tretmana standarda fosfora kao i uzorka čelika.

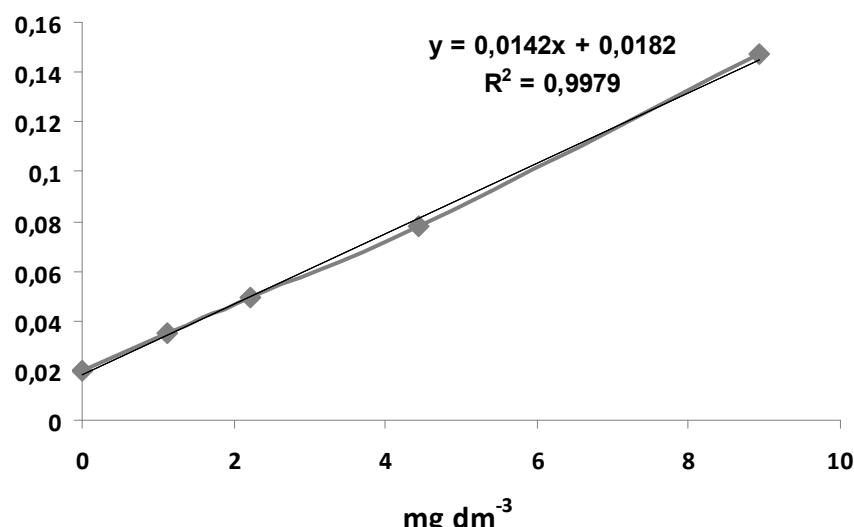
Tabela 1 - Maseni udjeli fosfora u uzorcima dobijeni metodom AAS, mjerjenjem signala bizmuta

Uzorak	$m_{\text{sr}}(\text{Bi}) \cdot 10^{-3} (\text{g})$	St.Dev. $\cdot 10^{-3} (\text{g})$	% P
Č. 4230	1,12	1,01	0,016
Č. 1530	1,41	0,53	0,021
Č. 3840	1,31	0,29	0,019
Č. 4320	1,98	0,35	0,029
Č. 4150	2,40	0,63	0,035
Č. 4134	1,33	0,57	0,020

Kako je vidljivo iz odsječka krive na ordinati, matriks značajno doprinosi apsorpciji. Iz podataka o vrijednostima apsorbanci uzorka i jednačine pravca izračunata je koncentracija bizmuta u uzorcima. Srednje vrijednosti masenog udjela fosfora u šest uzorka čelika dobijeni indirektnom metodom AAS od tri paralelne određivanja istih uzorka, mase bizmuta i standardne devijacije koje se odnose na vrijednosti masa bizmuta date su u tabeli 1.

Slika 3 - Kalibraciona kriva tretiranih standardnih rastvora Bi^{3+}

Na slici 4 je prikazana kalibraciona kriva koja predstavlja apsorbancu u funkciji koncentracije standardnih rastvora molibdена dobijenih nakon provedenog kompletнnog tretmana standarda fosfora.

Slika 4 - Kalibraciona kriva tretiranih standardnih rastvora Mo^{6+}

Srednje vrijednosti masenog udjela fosfora u šest uzoraka čelika dobijeni indirektnom metodom AAS od tri paralelna određivanja istih uzoraka, mase molibdена i standardne devijacije koje se odnose na vrijednosti masa molibdена date su u tabeli 2.

Analizirajući tabele 1 i 2 može se uočiti da najveći maseni udio fosfora ima uzorak čelika Č.4150 koji po deklaraciji sadrži 12 % hroma. Saržaj hroma u ostalim uzorcima je ispod 1,2 %. Vrijednosti udjela fosfora dobijene mjerjenjem signala molibdена su oko dva puta veće od vrijednosti dobijenih mjerjenjem signala bizmута što je vidljivo kako iz tabela 1 i 2 tako i sa slike 5.

Tabela 2 - Maseni udjeli fosfora u uzorcima dobijeni metodom AAS, mjerjenjem signala molibdена

Uzorak	$m_{\text{sr.}}(\text{Mo}) \cdot 10^{-2}(\text{g})$	St.Dev. $\cdot 10^{-2}(\text{g})$	% P
Č. 4230	1,15	1,05	0,036
Č. 1530	1,55	0,95	0,028
Č. 3840	2,33	1,55	0,042
Č. 4320	2,45	1,58	0,044
Č. 4150	4,41	2,43	0,079
Č. 4134	2,41	1,11	0,043

Jedan od uzroka za to bi moglo biti niske vrijednosti molibdena u uzorcima u odnosu na koncentracije u standardnim rastvorima što uz odgovarajuće interferencije dovodi do povećanog signala za molibden. Drugi, mogući uzrok povećanih rezultata, mogao bi se tražiti u odnosu fosfora i molibdena u nagrađenom kompleksu. Iako literaturni podaci govore da je odnos P:Mo = 1:18 postoji mogućnost da je taj odnos i drugačiji.

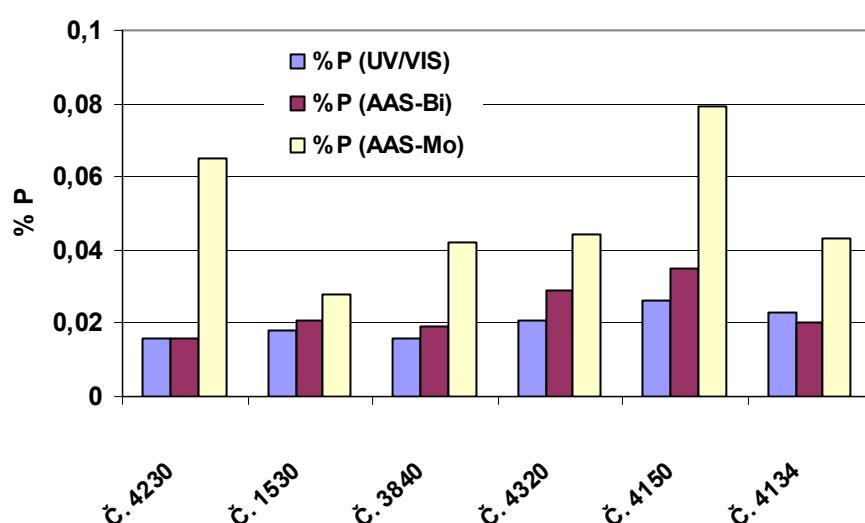
Vrijednosti masenog udjela fosfora u šest uzoraka čelika dobijene metodom molekulske UV/VIS spektrofotometrije, koja je korištena kao metoda za poređenje, kao i standardne devijacije dobijene od tri paralelne date su u tabeli 3.

Ovi rezultati se izuzetno dobro slažu sa rezultatima dobivenim indirektnom AAS metodom preko signala bizmuta. Odstupanje je prije svega kod čelika Č.4150, za koji je već rečeno da sadrži veći udio hroma. Kako je znatno povećanje udjela fosfora u

ovom uzorku u oba slučaja kada je korištena AAS u odnosu na molekulsku UV/VIS metodu, može se konstatovati da povećan udio hroma u čeliku više interferira mjerenu signalu bizmuta i molibdena AAS nego signalu BiPMo kompleksa mjerene UV/VIS metodom.

Tabela 3 - Maseni udjeli fosfora u uzorcima čelika dobijeni metodom UV/VIS spektrofotometrije

Uzorak	m (P) 10^{-4} (g)	St.Dev. 10^{-5} (g)	% P
Č. 4230	1,13	1,65	0,016
Č. 1530	1,89	1,63	0,018
Č. 3840	1,60	1,67	0,016
Č. 4320	2,05	1,63	0,021
Č. 4150	2,56	2,76	0,026
Č. 4134	2,31	0,87	0,023



Slika 5 - Uporedni pregled vrijednosti masenog udjela fosfora u uzorcima čelika određen metodama UV/VIS spektrofotometrije i AAS

Uporedni pregled udjela fosfora dobiven primjenom tri načina određivanja grafički je prikazan na slici 5.

Kako se vidi iz rezultata navedenih u tabelama 1 i 3 nijedan od šest ispitivanih uzoraka čelika ne prelazi maksimum dozvoljene vrijednosti od 0,035 % P prema JUS C:A1.056:1986 i JUS C:A1.057:1991. Rezultati dobijeni indirektnom AAS preko signala molibdena (tabela 2.) prelaze dozvoljenu vrijednost što ukazuje da ova metoda bez dodatnih ispitivanja ne bi mogla biti primjenjena u navedene svrhe. S obzirom da su analizirani čelici sa deklaracijom, skloni smo vjerovanju da zadovoljavaju norme propisane standardima.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1) Metoda AAS-plamena tehnika kao indirektna metoda može se uspješno koristiti za određivanje fosfora u čeliku preko signala bizmuta.

2) Određivanje molibdena metodom AAS-plamena tehnika kao indirektna metoda za određivanje fosfora u čeliku uz dodatnu provjeru mogla bi se takođe koristiti iako su dobijeni nešto povećani rezultati.

3) Rezultati dobijeni direktno metodom UV/VIS spektrofotometrije i indirektno metodom AAS preko signala bismuta se veoma dobro slažu.

4) Sadržaj fosfora u analiziranim čelicima ne prelazi norme propisane standardima JUS C:A1.056: :1986 i JUS C:A1.057:1991.

5. LITERATURA

- [1] Henkel, D., Structure and properties of engineering materials, fifth edition, MCGRAW- HILL series in material science, 2002.
- [2] Čajetinac, Ž., Gordić, R., Priručnik za metalce 1 (II izdanje), Opšti deo. Univerzitet u Beogradu-Mašinski fakultet u Kragujevcu, Kragujevac, 1976.
- [3] Ramchandran, R., Gupta, K. P., Indirect atomic-absorption spectrophotometric determination of phosphorus in steel by use of the bismuth phosphomolybdate complex, Talanta, 35, 1988, 653-654.
- [4] Mihajlović, P. R., Kaljević, M. V., Džudović, M. R., Stanić, D. Z., Mihajlović, V. LJ., An atomic absorption spectrometric method for the determination of phosphorus in foodstuffs using the bismuth phosphomolybdate complex, J. Serb. Chem. Soc., 65, 2000, 331-338.
- [5] Gupta, K. P., Ramchandran, R., Indirect atomic absorption spectrometric determination of Phosphorus in high purity electronic grade silicon using bismuth phosphomolybdate complex, Microchemical Journal, 4, 1991, 34-38.
- [6] Mihajlović, P. R., Kaljević, M.V., Vukašinović, P. M., Mihajlović, V. LJ., Pantić, Đ. I., Spectrophotometric method for the determination of phosphorus in natural waters using the bismuth-phosphomolybdate complex, Water SA, 33, 2007, 513-517.

ABSTRACT

INDIRECT AAS DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN STEEL, BY MEASURING CONCENTRATIONS OF BISMUTH AND MOLYBDENUM IN THE BISMUTH PHOSPHOMOLYBDATE COMPLEX

Beside the useful elements in steel, there are harmful elements in larger or smaller quantities such as phosphorus. Toughness of steel is practically falling to zero at a phosphorous content of 0,2 % and more at low temperatures. For these reasons, knowledge of the content of phosphorus in steel is of great importance. Phosphorus in steels is usually determined spectrophotometrically as phosphomolybdate in a reduced or unreduced form. Although widely used , this method has disadvantages, so there are attempts to find new methods for the determination of phosphorus in steel. AAS can be a good solution, however, the direct method can not be applied to the determination of phosphorus, due to the resonant lines at wavelengths: 177,5; 178,3 i 178,8 nm. In this work, an indirect method for determination of phosphorous by AAS has been developed, based on formation of the bismuth phosphomolybdate complex and its extraction with methyl isobutyl ketone. Bismuth and molybdenum forms a stable complex with phosphorous in a well known stoichiometric ratio and the content of phosphorous is determined indirectly by measuring the content of bismuth and molybdenum by AAS method.

Key words: steel, phosphorus, bismuth-phosphomolybdate complex, AAS