

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-69 0858-02
	Analiza chemiczna cynków wtórnych i stopowych	
		Grupa katalogowa III 59

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody analizy chemicznej cynków stopowych i wtórnych obejmujące oznaczania zawartości ołowiu, kadmu, miedzi, żelaza, glinu, arsenu, antymonu, magnezu, cyny i niklu.

1.2. Zakres stosowania metod - wg tabl. 1.

Tablica 1

Oznaczenie		Zakres stosowania %	Metoda podana w punkcie
Pierwia- stek	Metoda		
1	2	3	4
Ołów i kadm	polarograficzna	0,001÷0,03 0,001÷0,03	2.1
Ołów	polarograficzna	0,01-3,0	2.2.1
	kompleksometrycz- na	0,5-5,0	2.2.2
Kadm	polarograficzna	0,01÷0,5	2.3
Miedź	fotometryczna z dwuetylodwutio- karbaminianem ołowiawym	0,001÷0,1	2.4.1
	elektrolityczna	0,1÷5,0	2.4.2
Żelazo	fotometryczna z kwasem sulfosa- licylowym	0,001÷0,1	2.5.1
	miareczkowa z nad- manganianem pota- sowym	0,1÷0,5	2.5.2
Glin	fotometryczna z eriochromocyja- niną	0,0005÷0,1	2.6.1
	kompleksometrycz- na	0,1÷10,0	2.6.2
Antymon	fotometryczna z rodaminą B	0,001÷0,1	2.7.1
	miareczkowa z bromianem pota- sowym	0,1÷0,5	2.7.2

cd. tabl. 1

1	2	3	4
Cyna	fotometryczna z kwerceciną	0,0005÷0,02	2.8.1
	miareczkowa - jo- dometryczna	0,02÷1,0	2.8.2
Magnez	kompleksometrycz- na	0,01÷0,5	2.9
Nikiel	fotometryczna z dwumetylogliksy- mem	0,005÷0,4	2.10

1.3. Normy związane

PN-67/H-04800 Analiza chemiczna cynku

1.4. Postanowienia ogólne

1.4.1. Czystość odczynników. Jeżeli w szczegól-
nych zestawieniach odczynników nie podano inaczej,
należy stosować odczynniki o stopniu czystości -
cz.d.a. Do przygotowania roztworów należy używać wo-
dy destylowanej.

1.4.2. Dokładność ważenia. Jeżeli nie podano ina-
czej, należy ważyć z dokładnością:

do 2 g - 0,0002 g,
powyżej 2 do 5 g - 0,001 g,
powyżej 5 g - 0,01 g.

1.4.3. Wykreślanie krzywej wzorcowej. Przy prze-
prowadzaniu analiz metodami fotometrycznymi krzywe
wzorcowe należy wykreślać w układzie osi współrzęd-
nych, odkładając na osi odciętych odpowiednie za-
wartości oznaczanego składnika w gramach, a na osi
rzędnych zmierzone ekstynkcje odpowiednich roztwo-
rów wzorcowych.

1.4.4. Wynik. Za wynik oznaczania danego skład-
nika należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników
co najmniej dwóch równoległych oznaczeń o rozbież-
ności nie przekraczającej dopuszczalnych odchyłek
przewidzianych dla danego pierwiastka.

1.4.5. Roztwory wzorcowe B należy sporządzać w
dniu przygotowania krzywej wzorcowej.

Nakład wznowiony (Wyd. II)

Zjednoczenie Górniczo-Hutnicze Metali Nieżelaznych
Ustanowiona przez Zjednoczenie Górniczo-Hutnicze Metali Nieżelaznych dnia 3 marca 1969 r.
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 lipca 1969 r.
(Mon. Pol. nr 27/1969 poz. 218)

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Oznaczanie zawartości ołowiu i kadmu - wg PN-67/H-04800 p. 2.1.

2.2. Oznaczanie ołowiu

2.2.1. Metoda polarograficzna

2.2.1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym i polarograficzne oznaczanie ołowiu w słabo kwaśnym roztworze w obecności chloru amonowego.

2.2.1.2. Aparatura. Polarograf z kompletnym wyposażeniem.

2.2.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4), roztwory: (1+1), (1+3) i roztwór (1+4) przygotowany w następujący sposób: 20 ml kwasu azotowego 1,4 umieścić w kolbie stożkowej pojemności 500 ml, dodać 100 ml wody i gotować w celu odpędzenia tlenków azotu. Ochłodzić i przelać do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

b) Chlorek amonowy.

c) Żelatyna, roztwór 0,5-procentowy w 10-procentowym roztworze chloru amonowego.

d) Wzorcowy roztwór ołowiu: 1 g ołowiu o zawartości min 99,99% Pb umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 ml i rozpuścić w 100 ml roztworu kwasu azotowego (1+3). Po rozpuszczeniu roztwór gotować w celu odpędzenia tlenków azotu, ochłodzić i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml wzorcowego roztworu zawiera 1 mg ołowiu.

2.2.1.4. Wykonanie oznaczania. Odważyć próbki pobraną w zależności od zawartości ołowiu wg tabl. 2 umieścić w odpowiedniej ilości roztworu kwasu azotowego (1+1).

Tablica 2

Zawartość ołowiu %	Odważka próbki g	Objętość roztworu kwasu azotowego ml
powyżej 0,01 do 0,1	10	100
powyżej 0,1 do 0,5	5	50
powyżej 0,5 do 3,0	2,5	30

Po rozpuszczeniu próbki odpędzić tlenki azotu przez gotowanie i odparować do około $\frac{1}{2}$ objętości pierwotnej. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 10 ml roztworu żelatyny, uzupełnić roztworem kwasu azotowego (1+4) do kreski i wymieszać. Część roztworu przenieść do naczynka polarograficznego i wykonać rejestrację fali ołowiu w zakresie potencjałów 0,3 ÷ 0,7 V w odniesieniu do nasyczonej elektrody kalomelowej (NEK).

Równocześnie z oznaczaniem badanej próbki wykonać oznaczanie polarograficzne roztworu wzorcowego. W tym celu należy do drugiej próbki badanego roztworu pobranej wg tabl. 2 dodać po rozpuszczeniu taką objętość wzorcowego ołowiu, aby wysokość fa-

li (H-h) odpowiadająca dodanej objętości roztworu znajdowała się w zakresie 0,8 ÷ 1,2 wysokości fali (h) badanej próbki i postępować dalej jak przy oznaczaniu pierwszej próbki.

2.2.1.5. Obliczanie wyników. Zawartość ołowiu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{h \cdot b}{a \cdot (H-h)} \cdot 100$$

w którym:

h - wysokość fali badanego roztworu, mm,

b - zawartość ołowiu w dodanej objętości roztworu wzorcowego, g,

a - odważka próbki, g,

H - wysokość fali badanego roztworu z dodatkiem roztworu wzorcowego, mm.

2.2.1.6. Dopuszczalne różnice pomiędzy wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości ołowiu:

od 0,1 do 0,5% - 0,05%,

powyżej 0,5 do 1,0% - 0,10%,

powyżej 1,0 do 3,0% - 0,15%.

2.2.2. Metoda kompleksometryczna

2.2.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym, wydzielenie ołowiu w postaci siarczanu, rozpuszczenie siarczanu ołowiawego w ocenie amonowym i miareczkowanie kompleksonem III wobec oranżu ksylenolowego przy pH 5,5 ÷ 6,5.

2.2.2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4), roztwór (1+1).

b) Kwas siarkowy (1,83), roztwory: (1+1) i 2-procentowy.

c) Octan amonowy, roztwór 10- i 2-procentowy.

d) Oranż ksylenolowy w mieszaninie z chlorkiem sodowym w stosunku 1:200, utarty dokładnie w moździerzu agatowym.

e) Wersenian dwusodowy (komplekson III), roztwór 0,05M: 18,61 g kompleksonu III rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml i dopełnić wodą do kreski.

Miano roztworu wersenianu sodowego nastawić w następujący sposób: 0,1 g ołowiu o zawartości min 99,99% Pb rozpuścić w 15 ml roztworu kwasu azotowego (1+1) w zlewce pojemności 250 ml i odparować do sucha. Do ostudzonej pozostałości dodać 10 ml roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do białych par. Pozostałość ostudzić, spłukać ścianki zlewki małą ilością wody i ponownie odparować do białych par. Pozostałość w zlewce ochłodzić, dodać 100 ml wody, 5 ml roztworu kwasu siarkowego (1+1) i zagotować. Roztwór ochłodzić pod strumieniem zimnej wody i odstawić na okres 2 godz do opadnięcia osadu i dalej postępować jak w p. 2.2.2.3.

Miano roztworu kompleksonu III (K) wyrażone w gramach ołowiu na 1 ml obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{a}{V}$$

w którym:

a - masa odważonego ołowiu, g,

V - objętość roztworu kompleksonu III zużytego do miareczkowania, ml.

Miano dla ściśle 0,05m roztworu kompleksonu III odpowiada 0,01036 g/ml.

Roztwór 0,025m przygotować przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu 0,05m.

2.2.2.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć 2 g próbki do zlewki pojemności 600 ml i rozpuścić w 40 ml kwasu azotowego (1,4). Po rozpuszczeniu próbki roztwór odparować do małej objętości. Do ostudzonej pozostałości dodać 10 ml roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do białych par.

Pozostałość po ochłodzeniu spłukać małą ilością wody i ponownie odparować do wydzielania się białych par. Pozostałość po odparowaniu ochłodzić, dodać ostrożnie 100 ml wody i 5 ml roztworu kwasu siarkowego (1+1) i zagotować w celu rozpuszczenia pozostałych siarczanów. Roztwór ochłodzić i pozostawić na okres 2 godz. Wydzielony osad siarczanu ołowianego odsączyć przez średni sączek z dodatkiem miazgi sączkowej, przemyć 2 ÷ 3 razy 2-procentowym roztworem kwasu siarkowego, a następnie dwa razy zimną wodą. Sączek z osadem umieścić w zlewce pojemności 400 ml, dodać 50 ml 10-procentowego roztworu octanu amonowego i gotować do rozpuszczenia siarczanu ołowianego. Miazgę z ewentualnym osadem odsączyć i przemyć 4 ÷ 5 razy gorącym 2-procentowym roztworem octanu amonowego. Roztwór octanu ołowianego objętości 150 ÷ 170 ml podgrzać do temperatury około 50°C, dodać bezpośrednio przed miareczkowaniem około 0,1 g dobrze roztartego oranżu ksylenolowego z chlorkiem sodowym i miareczkować roztworem kompleksonu III do zmiany barwy fioletowoczerwonej na czysto żółtą.

2.2.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość ołowiu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 100$$

w którym:

V - objętość roztworu kompleksonu III zużytego do miareczkowania ołowiu, ml,

K - miano roztworu kompleksonu III wyrażone w gramach ołowiu na 1 ml,

a - odważka próbki, g.

2.2.2.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości ołowiu:

powyżej 0,5 do 1,0% - 0,03%,

powyżej 1,0 do 3,0% - 0,06%,

powyżej 3,0 do 5,0% - 0,1%.

2.3. Oznaczanie zawartości kadmu

2.3.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym z dodatkiem utleniacza i polarograficzne oznaczanie kadmu w roztworze amoniakalnym chlorku amonowego.

2.3.2. Aparatura. Polarograf z kompletnym wyposażeniem.

2.3.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4).

b) Kwas solny (1,18), roztwór (1+1).

c) Nadtlenek wodoru 30-procentowy.

d) Amoniak (0,91).

e) Bezwodny siarczan sodowy.

f) Ołów metaliczny w postaci wiórków o czystości min 99,99% Pb.

g) Żelatyna, roztwór 0,5-procentowy.

h) Wzorcowe roztwory kadmu:

Roztwór A. 0,5 g kadmu o zawartości min 99,97% Cd w postaci wiórków umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 ml i rozpuścić w 5 ml kwasu azotowego (1,4). Po rozpuszczeniu odpędzić tlenki azotu przez gotowanie, roztwór ochłodzić i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml. Uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Roztwór B. 100 ml roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml roztworu B zawiera 0,05 mg kadmu.

2.3.4. Wykonanie oznaczania

a) Dla cynków i stopów, w których stosunek kadmu do miedzi nie przekracza 1:10. Odważyć 5 g próbki i umieścić w kolbie stożkowej pojemności 500 ml, przykryć szkiełkiem zegarkowym i rozpuścić w 50 ml roztworu kwasu solnego (1+1), dodając około 2 ml nadtlenu wodoru w celu przyspieszenia rozpuszczania. Po rozpuszczeniu roztwór gotować w celu odpędzenia nadmiaru nadtlenu wodoru. Roztwór ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 250 ml i dodać 20 ml wody, zubożyć amoniakiem dodając 10 ml nadmiaru, 2 g siarczanu sodowego, 2 ml roztworu żelatyny, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Całość odstawić do opadnięcia osadu wodorotlenków.

Część roztworu znad osadu przenieść do naczynka polarograficznego i wykonać rejestrację fali kadmu w zakresie potencjałów 0,5 ÷ 1,0 V w odniesieniu do nasyczonej elektrody kalomelowej (NEK).

Równocześnie z oznaczaniem próbki badanej wykonać oznaczanie polarograficzne próbki wzorcowej. W tym celu należy do próbki wzorcowej o masie 5 g dodać po rozpuszczeniu taką objętość roztworu wzorcowego kadmu A lub B, aby wysokość fali ($H-h$) odpowiadająca dodanej objętości roztworu wzorcowego znajdowała się w zakresie 0,8 ÷ 1,2 wysokości fali (h) badanej próbki.

b) Dla cynków i stopów, w których stosunek kadmu do miedzi jest większy niż 1:10. Odważyć 5 g próbki, umieścić w kolbie stożkowej pojemności 500 ml, przykryć szkiełkiem zegarkowym i rozpuścić w 50 ml roztworu kwasu solnego (1+1), dodać w celu przyspieszenia rozpuszczania 2 ml nadtlenu wodoru. Po rozpuszczeniu wygotować nadmiar nadtlenu wodoru, dodać 5 g wiórków ołowiu i utrzymywać w stanie wrzenia przez 15 ÷ 20 min, często wstrząsając w celu całkowitej redukcji miedzi. Roztwór oziębnić, przesączyć i szybko przemyć zbierając przesącz i

wodę z przemycia do kolby pomiarowej pojemności 250 ml. Następnie zobojętnić amoniakiem i postępować jak w p. 2.3.4 a).

2.3.5. Obliczanie wyników. Zawartość kadmu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{h \cdot b}{a \cdot (H - h)} \cdot 100$$

w którym:

- h - wysokość fali badanego roztworu, mm,
- b - zawartość kadmu w dodanej objętości roztworu wzorcowego, g,
- a - odważka próbki, g,
- H - wysokość fali badanego roztworu z dodatkiem roztworu wzorcowego, mm.

2.3.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości kadmu:

- do 0,01% - 0,002%,
- powyżej 0,01 do 0,05% - 0,004%,
- powyżej 0,05 do 0,1% - 0,01%,
- powyżej 0,1 do 0,5% - 0,1%.

2.4. Oznaczanie zawartości miedzi

2.4.1. Metoda fotometryczna

2.4.1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym i fotometryczny pomiar ekstynkcji chloroformowego ekstraktu zawierającego dwuetylodwutiokarbaminian miedziowy, przy długości fali 420 nm.

2.4.1.2. Aparatura. Fotometr z kompletnym wyposażeniem.

2.4.1.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy (1,4), roztwór (1+1).
- b) Kwas solny (1,18) i roztwór (1+4).
- c) Chlorań potasowy, roztwór nasycony.
- d) Chloroform destylowany w temperaturze 61°C.
- e) Dwuetylodwutiokarbaminian ołowiaowy, roztwór chloroformowy: 0,2 g octanu ołowiaowego rozpuścić w wodzie, dodać 10 ml 10-procentowego roztworu winianu sodowo-potasowego, 10-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego do reakcji zasadowej oraz 1 ÷ 2 kryształków cyjanku potasowego. Po dodaniu każdego odczynnika roztwór wymieszać. Następnie dodać 0,25 g dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego rozpuszczonego w wodzie. Powstały biały osad ekstrahować 500 ml chloroformu. Otrzymany roztwór chloroformowy przeemyć przez wytrząsanie wodą podwójnie destylowaną. Po rozdzieleniu się warstw przesaczyć warstwę chloroformową przez suchy sączek. Roztwór dwuetylodwutiokarbaminianu ołowiaowego uzupełnić destylowanym chloroformem do objętości 2000 ml i przechowywać w butli z ciemnego szkła.

f) Siarczan sodowy bezwodny.

g) Wzorcowe roztwory miedzi:

Roztwór A. 0,1 g miedzi o zawartości min 99,5% Cu rozpuścić w 25 ml roztworu kwasu azotowego (1+1) i odpędzić tlenki azotu przez gotowanie. Roztwór oziębić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml roztworu A zawiera 0,1 mg miedzi.

Roztwór B. 50 ml roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, dodać 80 ml kwasu solnego (1,18), dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml roztworu B zawiera 0,01 mg miedzi.

2.4.1.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do sześciu rozdzielaczy pojemności 100 ml odmierzyć kolejno mikrobiureta: 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 ml wzorcowego roztworu miedzi B, uzupełnić roztworem kwasu solnego (1+4) do objętości 50 ml i przeprowadzić trzykrotną ekstrakcję chloroformowym roztworem dwuetylodwutiokarbaminianu ołowiaowego, porcjami po 10 ml. Warstwę organiczną zbierać w suchych zlewkach pojemności 50 ml, dodać 1 g bezwodnego siarczanu sodowego. Osuszone ekstrakty organiczne przenieść do suchych kolb pomiarowych pojemności 25 ml, uzupełnić chloroformem do kreski i wymieszać. Część roztworu przelać do odpowiedniej kuwety i zmierzyć ekstynkcję stosując filtr o maksymalnej przepuszczalności przy długości fali około 420 nm. Jako roztwór porównawczy należy stosować roztwór ślepej próby. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

2.4.1.5. Wykonanie oznaczania. 5 g próbki umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 ml, rozpuścić w 40 ÷ 50 ml kwasu solnego (1,18), dodając kilka razy w czasie rozpuszczania po 5 ÷ 6 kropli roztworu chlorań potasowy i odparować do objętości około 20 ml. Roztwór oziębić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 250 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. W zależności od zawartości miedzi w próbce pobrać równoważną część roztworu wg tabl. 3 do rozdzielacza pojemności 100 ml i uzupełnić roztworem kwasu solnego (1+4) do objętości 50 ml. Dalej postępować jak w 2.4.1.4.

Tablica 3

Zawartość miedzi %	Odważka próbki g	Objętość roztworu pobranego do oznaczania ml
do 0,01	5	25
powyżej 0,01 do 0,05	5	10
powyżej 0,05 do 0,10	5	5
powyżej 0,10 do 0,20	5	2,5

2.4.1.6. Obliczanie wyników. Zawartość miedzi (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100$$

w którym:

- b - zawartość miedzi odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- a - odważka próbki odpowiadająca pobranej objętości roztworu, g.

2.4.1.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości miedzi:

do 0,01% - 0,001%,
 powyżej 0,01 do 0,05% - 0,003%,
 powyżej 0,05 do 0,10% - 0,005%,
 powyżej 0,10 do 0,20% - 0,01%.

2.4.2. Metoda elektrolityczna

2.4.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym i wydzielenie miedzi na katodzie podczas elektrolizy zakwaszonego roztworu soli miedziowych.

2.4.2.2. Aparatura. Urządzenie do elektrolizy z parą elektrod platynowych.

2.4.2.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy (1,4), roztwór (1+1).
- Mocznik, roztwór 5-procentowy.
- Alkohol etylowy.

2.4.2.4. Wykonanie oznaczania. 5 g próbki umieścić w zlewce pojemności 600 ml i rozpuścić w 100 ml roztworu kwasu azotowego (1+1), lekko ogrzewając.

Roztwór odparować do $\frac{1}{5}$ pierwotnej objętości, następnie rozcieńczyć gorącą wodą do objętości 200 ml i gotować w ciągu 10 min.

Zawartość zlewki osiębić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, dodać 50 ml roztworu kwasu azotowego (1+1), osiębić, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Roztwór przesączyć przez suchy sącze do zlewki pojemności 250 ml, a z przesącza do zlewki pojemności 400 ml pobrać pipetą w zależności od zawartości miedzi następujące ilości roztworu:

- do 0,1% - 200 ml,
 powyżej 0,1 do 1,0% - 100 ml,
 powyżej 1,0 do 5,0% - 50 ml.

Roztwór w zlewce uzupełnić roztworem kwasu azotowego (1+1) do objętości 200 ml i poddać elektrolizie przepuszczając prąd o natężeniu $1,5 \div 2$ A i napięciu $2 \div 3$ V, ciągle mieszając roztwór.

Po wydzieleniu się miedzi na katodzie opłukać ścianki zlewki, dodać 2 ml roztworu mocznika i dalej prowadzić elektrolizę przy natężeniu 0,5 A przez 10 min. W celu rozpoznania zakończenia elektrolizy należy podnieść poziom cieczy w zlewce i obserwować, czy po upływie kilkunastu min na świeżo zamurzonej części katody nie wydzielili się miedź. Jeżeli po 10 min nie wydzielili się miedź, elektrolizę należy uważać za zakończoną. W przeciwnym razie elektrolizę należy prowadzić jeszcze przez kilka min i ponownie wykonać próbę na ożkowite wydzielenie miedzi. Po zakończonej elektrolizie, nie przerywając dopływu prądu, szybko usunąć zlewkę z elektrolitem, a na jej miejsce postawić kolejno dwie zlewki z wodą. Dopływ prądu wyłączyć, katodę odłączyć i opłukać alkoholem etylowym. Suszyć w temperaturze $100 \div 105^{\circ}\text{C}$, a po osiębieniu w eksykatorze sważyć.

2.4.2.5. Obliczanie wyników. Zawartość miedzi (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100$$

w którym:

- b - masa miedzi wydzielona na katodzie, g,
 a - odważka próbki, g.

2.4.2.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości miedzi:

- do 0,1% - 0,02%,
 powyżej 0,1 do 1,0% - 0,05%,
 powyżej 1,0 do 5,0% - 0,10%.

2.5. Oznaczanie zawartości żelaza

2.5.1. Metoda fotometryczna - wg PN-67/H-04899 p. 2.4.

2.5.2. Metoda miareczkowa

2.5.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie siarkowym i miareczkowanie soli żelazowych roztworem nadmanganianu potasowego.

2.5.2.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas siarkowy (1,83), roztwór (1+1).
- Nadmanganian potasowy, roztwór 0,05n: 1,6 g KMnO_4 rozpuścić w wodzie i gotować w ciągu 15 min. Po osiębieniu przesączyć przez sącze z waty szklanej, przemyć sącze wodą, a przesącze uzupełnić wodą do objętości 1000 ml.

Miano roztworu nadmanganianu potasowego nastawić w następujący sposób: 0,125 g szczawianu sodowego $(\text{COONa})_2$ wysuszonego w temperaturze 105°C rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 100 ml. 40 ml roztworu odmierzyć do kolby stożkowej pojemności 500 ml, dodać 200 ml wody i 10 ml roztworu kwasu siarkowego (1+1), ogrzać do temperatury 70°C i miareczkować przygotowanym roztworem nadmanganianu potasowego do wystąpienia różowego zabarwienia utrzymującego się co najmniej w ciągu 30 sekund.

Miano roztworu nadmanganianu potasowego K wyrażone w gramach żelaza na 1 ml obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{a \cdot 0,8334}{V}$$

w którym:

- a - odważka szczawianu sodowego, g,
 V - objętość nadmanganianu potasowego użytego do miareczkowania szczawianu sodowego, ml,
 0,8334 - masa żelaza odpowiadająca 1 g szczawianu sodowego, g.

Roztwór przechowywać w butli z ciemnego szkła.

2.5.2.3. Wykonanie oznaczania. 20 g próbki oczyszczonej od żelaza magnezem zalać 200 ml wody i 60 ml roztworu kwasu siarkowego (1+1) w kolbie stożkowej pojemności 750 ml i ogrzewać do rozpuszczenia metalu. Wydzieloną gąbkę odsączyć i przemyć gorącą wodą. Przesącze miareczkować 0,05n roztworem nadmanganianu potasowego do pojawienia się nie znikającego bladego różowego zabarwienia.

2.5.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość żelaza (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 100$$

w którym:

- V - objętość roztworu nadmanganianu potasowego zużytego do miareczkowania próbki, ml,
K - miano roztworu nadmanganianu potasowego wyrażone w gramach żelaza na 1 ml roztworu,
a - odważka próbki, g.

2.5.2.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości żelaza:

- powyżej 0,05 do 0,5% - 0,01%,
powyżej 0,5% - 0,02%.

2.6. Oznaczanie zawartości glinu

2.6.1. Metoda fotometryczna

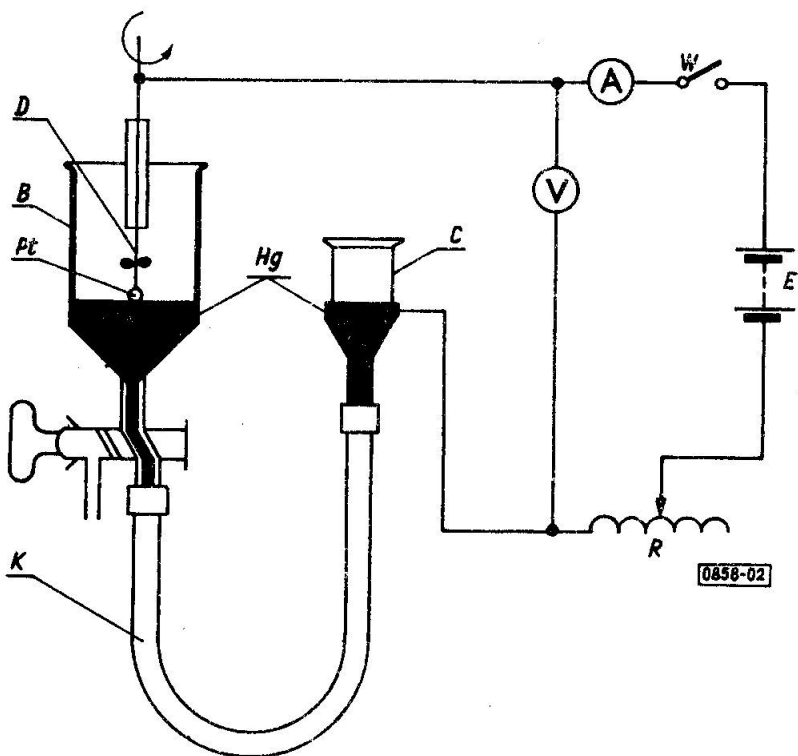
2.6.1.1. Zasada oznaczania

a) Przy analizie cynków wtórnych i stopowych z zawartością miedzi do 0,1%. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym i fotometryczny pomiar ekstynkcji barwnego związku eriochromocyjaniny z jonami glinu przy długości fali 530 nm.

b) Przy analizie cynków wtórnych i stopowych zawierających powyżej 0,1% miedzi. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym, oddzielenie miedzi przy użyciu katody rtęciowej i fotometryczny pomiar ekstynkcji barwnego związku eriochromocyjaniny z jonami glinu przy długości fali 530 nm.

2.6.1.2. Aparatura

- a) Fotometr z kompletnym wyposażeniem,
b) przyrząd do elektrolizy z katodą rtęciową wg rysunku.



A - amperomierz, B - naczynie do elektrolizy z kurkiem dwudrożnym, C - naczynie poziome z wtopionym drucikiem platynowym, D - mieszadło, E - źródło prądu, K - rurka gumowa, Hg - rtęć, Pt - anoda platynowa, R - opornik suwakowy, V - woltomierz, W - wyłącznik

2.6.1.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,18) i roztwór (1+1).
- Kwas siarkowy (1,83), roztwór (1+1).
- Kwas azotowy (1,4), roztwór (1+4).
- Amoniak (0,91).
- Azotan niklawy, roztwór 10-procentowy.
- Mocznik.
- Alkohol etylowy.
- Kupron, roztwór 1-procentowy w alkoholu etylowym.

1) Eriochromocyjanina, roztwór 0,035-procentowy: 0,35 g eriochromocyjaniny rozpuścić w 2 ml roztworu kwasu azotowego (1+4), dodać 60 ml wody, 0,5 g mocznika, wymieszać i pozostawić w ciemnym miejscu. Po 24 godz roztwór przesączyć przez twardy sączek do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Roztwór przechowywać w ciemnych butelkach.

j) Wodorotlenek sodowy, roztwór 2n.

k) Kwas askorbinowy, roztwór 4-procentowy.

l) Roztwór buforowy: 300 g octanu sodowego rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml. Ustalić na pehametrze pH roztworu na 6.

z) Roztwór cynku: 25 g cynku o zawartości min 99,995% Zn umieścić w kolbie stożkowej pojemności 500 ml i rozpuścić w 125 ml kwasu solnego (1,18) z dodatkiem kilku kropli kwasu azotowego (1,4). Roztwór ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

m) Wzorcowe roztwory glinu:

Roztwór A: 0,1 g glinu o zawartości min 99,99% Al rozpuścić w 20 ml roztworu kwasu solnego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml roztworu A zawiera 0,1 mg glinu.

Roztwór B. 10 ml roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, dodać 4 ml roztworu kwasu solnego (1+1) dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml roztworu B zawiera 0,005 mg glinu.

2.6.1.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do siedmiu kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyc po 20 ml wzorcowego roztworu cynku, a następnie za pomocą mikrobiurety dodać: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 ml wzorcowego roztworu glinu B. Dodać po 5 ml roztworu kwasu askorbinowego i 2 ml roztworu eriochromocyjaniny. Roztwory dokładnie wymieszać, dodać po 30 ml roztworu buforowego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać; pH otrzymanego roztworu powinno wynosić 5 ÷ 6, co należy sprawdzić za pomocą papierka uniwersalnego.

Po 20 min zmierzyć ekstynkcje roztworów w kuwetach odpowiedniej grubości, przy długości fali 530 nm, w odniesieniu do ślepej próby. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

2.6.1.5. Wykonanie oznaczania

a) Dla cynków wtórnych i stopowych z zawartością miedzi do 0,1%. Odważyć 10 g próbki, umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 ml, przykryć szkłem zegarkowym i rozpuścić w 50 ml kwasu solnego (1,18), dodając dla przyspieszenia reakcji 2 ÷ 5 ml azotanu niklowego. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Odmierzyć przy zawartościach glinu do 0,005% 20 ml, a przy wyższych zawartościach glinu 5 ml roztworu do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dodać w przypadku zawartości żelaza poniżej 0,01% 2 ml roztworu kwasu askorbinowego, a w przypadku wyższej zawartości żelaza odpowiednio więcej. Następnie dodać 2 ml roztworu eriochromocyjaniny i dalej postępować wg 2.6.1.4. Równocześnie wykonać ślepą próbę z wszystkimi odczynnikami stosowanymi w badanej próbce.

b) Dla cynków wtórnych i stopowych z zawartością miedzi powyżej 0,1%. Do roztworu próbki, przygotowanego wg 2.6.1.5 a) i rozcieńczonego w kolbie pomiarowej pojemności 200 ml, dodać 10 ml roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do ukazania się białych par. Pozostałość ochłodzić, dodać 50 ml wody i ogrzewać do wrzenia. Następnie oziębic, odsączyć osad siarczanu ołowianego przez twardy sączek przemijając go 4 ÷ 5 razy zimną wodą. Przesączyć zobojętnić amoniakiem i ponownie zakwasić 2 ml roztworu kwasu siarkowego (1+1). Roztwór przenieść do naczynia elektrolitycznego i poddać elektrolizie, przepuszczając prąd o natężeniu 4 A i napięciu 5 ÷ 6 V, stale mieszając roztwór. Elektrolizę prowadzić aż do uzyskania ujemnego wyniku reakcji na jon miedziowy. W tym celu umieścić na bibule nasyconej alkoholowym roztworem kupronu parę kropli roztworu i wysuszyć ją trzymając nad otwartą butelką z amoniakiem. W przypadku obecności jonów miedziowych bibuła zabarwia się na zielono. Po zakończeniu elektrolizy, nie przerywając dopływu prądu, opuścić naczynie poziomo aż do obniżenia się poziomu rtęci do górnego otworu kurka zwracając uwagę, aby anoda stale była zanurzona w roztworze. Przekręcić kurek o 180°, wypuścić roztwór do zlewki pojemności 250 ml, spłukać ścianki naczynia i roztwór przesączyć przez twardy sączek. Przesączyć odparować do sucha, oziębic do suchej pozostałości, dodać 1 ml roztworu kwasu solnego (1+1), 5 ml wody i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml. Przy zawartości glinu do 0,005% oznaczenie przeprowadzić z całości roztworu. W przypadku zawartości glinu powyżej 0,005% do roztworu dodać 10 ml roztworu kwasu solnego (1+1) i dopełnić wodą do kreski, a do oznaczania pobrać 25 ml i przenieść do drugiej kolby pomiarowej pojemności 100 ml. W przypadku zawartości żelaza poniżej 0,01% dodać 2 ml roztworu kwasu askorbinowego, a w przypadku zawartości żelaza powyżej 0,01% odpowiednio więcej. Następnie dodać 2 ml roztworu eriochromocyjaniny i dalej postępować wg 2.6.1.4.

2.6.1.6. Obliczanie wyników. Zawartość glinu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100$$

w którym:

- b - zawartość glinu odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- a - odważka próbki odpowiadająca pobranej objętości roztworu, g.

2.6.1.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości glinu:

- do 0,002% - 0,0003%,
- powyżej 0,002 do 0,05% - 0,0006%,
- powyżej 0,01 do 0,05% - 0,002%.

2.6.2. Metoda kompleksometryczna

2.6.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym, wytworzenie związków metali zespolonych z wersenianem dwusodowym, utworzenie kompleksu glinu z fluorkiem sodowym i miareczkowe oznaczenie uwolnionego roztworu kwasu wersenowego mianowanym roztworem cynku.

2.6.2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18) i roztwór (1+1).
- b) Nadtlenek wodoru, roztwór 30-procentowy.
- c) Chlorkowodorek hydroksyloaminy, roztwór 20-procentowy.
- d) Wersenian dwusodowy (komplekson III), roztwór: 70 g kompleksonu III rozpuścić w około 750 ml gorącej wody. Ochłodzić i uzupełnić wodą do objętości 1000 ml.
- e) Czerwień metylowa, roztwór 0,02-procentowy w etanolu.
- f) Octan sodowy, roztwór: 166 g octanu sodowego rozpuścić w wodzie i rozcieńczyć do objętości 500 ml.
- g) Oranż ksylenolowy, roztwór 1-procentowy.
- h) Fluorek sodowy, roztwór nasycony: 60 g fluoru sodowego rozpuścić w 100 ml wrzącej wody. Po ochłodzeniu przesączyć.
- i) Wzorcowy roztwór cynku: 3,269 g cynku o zawartości min 99,995% Zn rozpuścić w 20 ml kwasu solnego (1,18) w zlewce pojemności 250 ml pod szkłem zegarkowym. Dodać 100 ml wody, 5 kropli roztworu czerwieni metylowej, zobojętnić amoniakiem i dodawać po kropli roztworu kwasu solnego (1+1) do zmiany barwy na czerwoną. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml roztworu odpowiada 1,348 mg glinu.

2.6.2.3. Wykonanie oznaczania. 10 g próbki przy zawartości glinu powyżej 0,1 do 5% lub 5 g próbki przy zawartości glinu powyżej 5% rozpuścić w kolbie stożkowej pojemności 500 ml w kwasie solnym (1,18) dodawanym porcjami. Dodać kilka kropli roztworu nadtlenu wodoru do całkowitego rozpuszczenia próbki, a następnie 5 ml roztworu chlorkowodoru hydroksyloaminy w celu rozłożenia nadmiaru utle-

niacza. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 25 ml roztworu odmierzyć do kolby stożkowej pojemności 500 ml, dodać około 200 ml wody, 50 ml roztworu kompleksonu III, 25 ml roztworu octanu sodowego i gotować w ciągu 2 ÷ 3 min.

Po ochłodzeniu dodać 2 ÷ 3 krople roztworu oranżu ksylenolowego i miareczkować nadmiar kompleksonu wzorcowym roztworem cynku do zmiany barwy na purpurową. Następnie do roztworu dodać 25 ml roztworu fluorku sodowego, gotować przez 2 ÷ 3 min, ochłodzić i miareczkować uwolniony komplekson III wzorcowym roztworem cynku do zmiany barwy na purpurową.

2.6.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość glinu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot 0,001348}{a} \cdot 100$$

w którym:

V - objętość wzorcowego roztworu cynku zużytego do miareczkowania uwolnionego kompleksonu III, ml,

a - odważka próbki odpowiadająca odmierzonej objętości roztworu, g,

0,001348 - masa glinu odpowiadająca 1 ml wzorcowego roztworu cynku, g.

2.6.2.5. Dopuszczalne różnice pomiędzy wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości glinu:

od 0,1 do 5,0% - 0,1%,

powyżej 5,0% - 0,2%.

2.7. Oznaczanie zawartości antymonu

2.7.1. Metoda fotometryczna

2.7.1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie siarkowym, utlenienie antymonu trójwartościowego do pięciowartościowego i fotometryczny pomiar ekstynkcji związku antymonu z rodaminą B w ekstrakcie eterowym przy długości fali 530 nm.

2.7.1.2. Aparatura. Fotometr z pełnym wyposażeniem.

2.7.1.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas siarkowy (1,83) i roztwór 1n.
- Kwas solny (1,18) i roztwory: (1+1) i (1+9).
- Siarczan cerowy, roztwór 2-procentowy w roztworze 1n kwasu siarkowego.
- Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 0,5-procentowy świeżo przygotowany.
- Eter izopropylowy.
- Rodamina B, roztwór 0,02-procentowy w 100 ml 1n roztworu kwasu solnego.
- Wzorcowe roztwory antymonu:

Roztwór A. 0,1 g antymonu o zawartości min 99,99% Sb rozpuścić na gorąco w 5 ml kwasu siarkowego (1,83). Po rozpuszczeniu oziębć wodą do objętości około 20 ml i dodać 50 ml kwasu solnego (1,18). Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml roztworu A zawiera 0,1 mg antymonu.

Roztwór B. 5 ml roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i dopełnić kwasem solnym (1,18) do kreski.

1 ml roztworu B zawiera 0,005 mg antymonu.

2.7.1.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do dzielnicy rozdzielaczy pojemności 100 ml odmierzyć kolejno z mikrobiurety: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 8,0; 10,0 ml wzorcowego roztworu antymonu B, a następnie dopełnić do objętości 1000 ml kwasem solnym (1,18). Dodać 10 ml roztworu siarczanu cerowego i wymieszać. Po upływie 10 min dodać 5 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i ponownie wymieszać. Roztwór pozostawić do odbarwienia (redukcja siarczanu cerowego), a następnie rozcieńczyć do objętości 60 ml. Wstrząsać w ciągu 30 sek dodając dwukrotnie 10 ml eteru izopropylowego.

Odrzucić fazy wodne, a połączone ekstrakty eterowe przemyć dwukrotnie 2 ml roztworu kwasu solnego (1+9), odrzucając za każdym razem fazę wodną. Następnie dodać 5 ml roztworu rodminy B i wstrząsać w ciągu 10 sek. Po rozdzieleniu się warstw odrzucić fazę wodną, a ekstrakt eterowy przenieść do kolby pomiarowej pojemności 25 ml. Uzupełnić eterem izopropylowym do kreski i wymieszać. Zmierzyć ekstynkcje roztworów w kuwetach odpowiedniej grubości przy długości fali 550 nm w odniesieniu do ślepej próby. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

2.7.1.5. Wykonanie oznaczania. 2 g próbki rozpuścić w 15 ml kwasu siarkowego (1,83) w zlewce pojemności 250 ml lekko ogrzewając. Po rozpuszczeniu próbki roztwór oziębć, dodać 30 ml wody i 50 ml kwasu solnego (1,18), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i dopełnić wodą do kreski. Do rozdzielacza pojemności 100 ml przenieść, w zależności od zawartości antymonu w próbce, następujące ilości roztworu:

do 0,0025 - 10 ml,

powyżej 0,0025 do 0,05 - 5 ml,

0,05 do 0,1 - 2 ml.

Następnie uzupełnić do objętości 10 ml roztworem kwasu solnego (1+1). Dodać 10 ml roztworu siarczanu cerowego, 5 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, odstawić aż do odbarwienia roztworu (redukcja siarczanu cerowego), rozcieńczyć wodą do objętości około 60 ml i wstrząsać w ciągu 30 sek dodając dwukrotnie 2 ml roztworu kwasu solnego (1+9) odrzucając za każdym razem fazę wodną. Następnie dodać 5 ml roztworu rodminy B i wstrząsać w ciągu 10 sek. Jeżeli po rozdzieleniu faz, faza wodna jest bezbarwna (powinna być czerwona) należy dodać więcej roztworu rodminy B lub pobrać mniejszą ilość badanego roztworu.

Po rozdzieleniu się warstw fazę wodną odrzucić i postępować dalej wg 2.7.1.4.

2.7.1.6. Obliczanie wyników. Zawartość antymonu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100$$

w którym:

- b - zawartość antymonu odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania objętości roztworu, g.

2.7.1.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości antymonu:

- do 0,01% - 0,001%,
- powyżej 0,01 do 0,05% - 0,005%,
- powyżej 0,05 do 0,1% - 0,01%.

2.7.2. Metoda miareczkowa

2.7.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie siarkowym, wydzielenie antymonu z roztworu jego soli, redukcja roztworu kwasem solnym i utlenienie antymonu bromianem potasowym.

2.7.2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas siarkowy (1,83).
- b) Kwas solny (1,18).
- c) Oranż metylowy, roztwór 0,2-procentowy.
- d) Bromian potasowy, roztwór 0,01n: 0,2783 g bromianu potasowego, wysuszonego uprzednio w temperaturze 105°C do stałej masy, rozpuścić w wodzie, roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml i dopełnić wodą do kreski.

Miano roztworu bromianu potasowego nastawić w następujący sposób: 0,1 g metalicznego antymonu rozpuścić w 25 ml kwasu siarkowego (1,83). Po rozpuszczeniu dodać 50 ml wody oraz 20 ml kwasu solnego (1,18) i zagotować. Następnie uzupełnić roztwór do objętości 400 ml, podgrzać do temperatury 80 ÷ 90°C i miareczkować roztworem bromianu potasowego w obecności 3 kropli roztworu oranżu metylowego.

Miano roztworu bromianu potasowego (K) wyrażonego w gramach antymonu na 1 ml obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{a}{V}$$

w którym:

- a - odważka antymonu, g,
- V - objętość zużytego do miareczkowania roztworu bromianu potasowego, ml.

2.7.2.3. Wykonanie oznaczania. 5 g próbki umieścić w kolbie stożkowej pojemności 750 ml i rozpuścić w 40 ml kwasu siarkowego. Po rozpuszczeniu oziębic, dodać 30 ÷ 50 ml wody, 40 ml kwasu solnego, zagotować i uzupełnić wodą do objętości 400 ml. Roztwór podgrzać do temperatury 80 ÷ 90°C i miareczkować roztworem bromianu potasowego w obecności 3 kropli roztworu oranżu metylowego jako wskaźnika do zaniku czerwonego zabarwienia roztworu. Równocześnie należy przeprowadzić ślepą próbę z wszystkimi stosowanymi odczynnikami.

2.7.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość antymonu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K}{a} \cdot 100$$

w którym:

- V_1 - objętość roztworu bromianu potasowego zużytego do miareczkowania próbki badanej, ml,
- V_2 - objętość roztworu bromianu potasowego zużytego do miareczkowania w ślepej próbie, ml,
- K - miano roztworu bromianu potasowego wyrażone w gramach antymonu na 1 ml,
- a - odważka próbki, g.

2.7.2.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości antymonu:

- do 0,01% - 0,001%,
- powyżej 0,01 do 0,5% - 0,005%.

2.8. Oznaczanie zawartości cyny

2.8.1. Metoda fotometryczna - wg PN-67/H-04800 p. 2.6.1.

2.8.2. Metoda miareczkowa

2.8.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym, usunięcie antymonu, arsenu i miedzi przez redukcję żelazem zredukowanym wodorem (ferrum reductum). Wydzielenie cyny z roztworu jej soli glinem metalicznym, rozpuszczenie w kwasie solnym i miareczkowanie roztworem jodu.

2.8.2.2. Aparatura. Nasadka Contata - Gockela.

2.8.2.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18).
- b) Chloran potasowy, roztwór nasycony.
- c) Żelazo zredukowane wodorem (ferrum reductum).
- d) Aluminium metaliczne w postaci folii, drutu lub wiórków.
- e) Węglan sodowy kwaśny, roztwór nasycony.
- f) Skrobia rozpuszczalna, roztwór 2-procentowy: 20 g skrobi rozetrzeć w małej ilości wody, wlać do 1000 ml wrzącej wody i gotować w ciągu 5 min. Po odstaniu się płynu w ciągu 12 godz zlać klarowny roztwór znad osadu do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml i uzupełnić wodą do kreski.
- g) Cyna metaliczna o zawartości min 99,95% Sn.
- h) Antymon metaliczny o zawartości min 99,9% Sb.
- i) Jod, roztwory 0,1n i 0,05n: 30 g jodku potasowego umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml, rozpuścić w małej ilości wody, dodać 12,693 g przesublimowanego jodu. Po rozpuszczeniu się jodu dopełnić wodą do kreski, wymieszać i odstawić na okres 24 godz. Roztwór 0,05n przygotować przez odpowiednie rozcieńczenie wodą 0,1n roztworu.

Miano roztworu jodu nastawić w następujący sposób: 1 g metalicznej cyny oraz 0,1 g metalicznego antymonu umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 200 ml i rozpuścić w 80 ml kwasu solnego (1,18). Następnie dodać nasyconego roztworu chloranu potasowego do zmiany barwy na żółtą. Roztwór podgrzać w celu odpędzenia nadmiaru chloranu potasowego. Następnie dodawać małymi porcjami ferrum reductum (silne burzenie roztworu) do zmiany barwy na jasnozieloną (całkowita redukcja cyny). Roztwór przesączyć do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Pobrać pipetą 50 ml

do kolby stożkowej pojemności 500 ml, dodać 40 ml kwasu solnego (1,18) oraz 0,5 g czystego aluminium. Nasadzić nasadkę Contata-Göckela napełnioną roztworem kwaśnego węglanu sodowego i odstawić aż do zakończenia burzliwej reakcji.

Kolbę umieścić na łaźni wodnej i ogrzewać do całkowitego rozpuszczenia się aluminium nie zdejmując nasadki, która powinna być stale napełniona roztworem kwaśnego węglanu sodowego. Zawartość kolby oziębić w strumieniu zimnej wody. Po oziębieniu zdjąć nasadkę, dodać 5 ml roztworu skrobi i miareczkować roztworem jodu do wystąpienia błękitnego zabarwienia.

Miano roztworu jodu K wyrażone w gramach cyny na 1 ml obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{a}{V}$$

w którym:

a - odważka metalicznej cyny, g,

V - objętość 0,1n lub zużytego do miareczkowania 0,05n roztworu jodu, ml.

2.8.2.4. Wykonanie oznaczania. 4 g próbki umieścić w kolbie stożkowej pojemności 200 ml i rozpuścić w 80 ml kwasu solnego. Po rozpuszczeniu dodać nasyconego roztworu chloranu potasowego do zmiany barwy na żółtą. Nadmiar chloranu potasowego wygotować, a następnie przeprowadzić redukcję cyny za pomocą ferrum reductum do momentu zmiany zabarwienia roztworu na jasnozielone. Po zredukowaniu roztwór oziębić, przesączyć do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Następnie pobrać pipetą 50 ml roztworu do kolby pomiarowej pojemności 750 ml, dodać 40 ml kwasu solnego, 0,5 g aluminium i postępować dalej wg 2.8.2.3.

Miareczkować w zależności od zawartości cyny w próbce roztworem jodu o stężeniu:

powyżej 0,02 do 0,1% - 0,05n,

powyżej 0,1 do 1,0% - 0,1n.

Równolegle przeprowadzić ślepą próbę z wszystkimi stosowanymi odczynnikami.

2.8.2.5. Obliczanie wyników. Zawartość cyny (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K}{a} \cdot 100$$

w którym:

V_1 - objętość roztworu jodu zużytego do miareczkowania badanej próbki, ml,

V_2 - objętość roztworu jodu zużytego do miareczkowania w ślepej próbce, ml,

K - miano roztworu jodu wyrażone w gramach cyny na 1 ml roztworu,

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania objętości roztworu, g.

2.8.2.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartościach cyny:

powyżej 0,02 do 0,1% - 0,005%,

powyżej 0,1 do 1% - 0,01%.

2.9. Oznaczanie zawartości magnezu metodą kompleksometryczną

2.9.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym. Wytrącenie magnezu z amoniakalnego roztworu fosforanem amonowym, rozpuszczenie osadu w kwasie solnym i po oddzieleniu fosforanów na jonicie kompleksometryczne miareczkowanie magnezu.

2.9.2. Aparatura i przyrządy

a) Kolumna jonitowa wypełniona wofatytem L-150. Przygotowanie kolumny: do biurety pojemności 25 ml o średnicy 15 ÷ 18 mm z tamponem waty szklanej na dnie wsypać oczyszczony i namoczony wofatyt L-150 o średnicy 03 ÷ 08 mm na wysokość około 170 mm. Napełnioną kolumnę przemyć nasyconym roztworem chloru sodowego, a następnie przemyć wodą aż do zaniku reakcji na chlorki.

b) Kolby ssawkowe pojemności 1000 i 500 ml.

c) Tygle szklane z dnem porowatym G4.

d) Mieszadło mechaniczne.

2.9.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,18), roztwór (1+1) i około 0,5m.

b) Amoniak (0,91) i roztwór (1+3).

c) Kwas winowy, roztwór 20-procentowy.

d) Nadtlenek wodoru, roztwór 30-procentowy.

e) Fosforan dwuamonowy, roztwór 10-procentowy.

f) Roztwór buforowy: 70 g chlorku amonowego rozpuścić w 640 ml amoniaku i rozcieńczyć wodą do objętości 1000 ml.

g) Czerni eriochromowa T, wskaźnik: 1 g czerni eriochromowej dokładnie rozetrzeć w moździerzu z 10 g chlorku sodowego.

h) Oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.

i) Wzorcowy roztwór magnezu: 0,2 g magnezu o zawartości min 99,5% Mg rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml w 50 ml roztworu kwasu solnego (1+1). Po ochłodzeniu roztwór rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.

1 ml roztworu zawiera 0,2 mg Mg.

j) Wersenian dwusodowy (komplekson III), roztwór: 4,0 g kompleksonu III rozpuścić w 200 ml wody, roztwór przesączyć do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Miano roztworu nastawić za pomocą roztworu wzorcowego magnezu w następujący sposób: 20 ml roztworu wzorcowego magnezu odmierzyć do kolby stożkowej pojemności 750 ml, rozcieńczyć wodą do objętości około 300 ml, dodać 2 ml roztworu oranżu metylowego i ostrożnie dodawać roztworu amoniaku do zmiany barwy wskaźnika. Do zobojętnionego roztworu dodać 3 ml roztworu buforowego, 0,5 g czerni eriochromowej i miareczkować magnez roztworem kompleksonu III do zmiany barwy wiśniowej na brudnozieloną. Miano roztworu wyrażone w gramach magnezu na ml obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{0,004}{V}$$

w którym:

- V - objętość roztworu kompleksonu III zużytego do miareczkowania, ml,
0,004 - zawartość magnezu w 20 ml roztworu wzorcowego, g,

2.9.4. Wykonanie oznaczania. 10 g próbki umieścić w zlewce pojemności 1000 ml i rozpuścić w 100 ml roztworu kwasu solnego (1+1). W przypadku zbyt wolnego rozpuszczania roztwór należy ogrzać. W celu całkowitego rozpuszczenia próbki, dodać kilka kropeli roztworu nadtlenu wodoru i odpędzić nadmiar tlenu przez gotowanie. Po ostudzeniu dodać 25 ml roztworu kwasu winowego, rozcieńczyć wodą do objętości około 600 ml, dodać amoniaku do całkowitego rozpuszczenia się osadu i jeszcze około 80 ml nadmiaru (roztwór powinien być klarowny).

Po ostudzeniu dodać 25 ml roztworu fosforanu dwuamonowego i mieszać za pomocą mieszadła precyzyjnym szklanym przez około 30 min aż do całkowitego wytrącenia się fosforanu magnezowego. Po opadnięciu osadu odsączyć go przez tygiel szklany z dnem porowatym i przemyć dokładnie roztworem amoniaku. Osad rozpuścić w 20 ml gorącego 0,5n roztworu kwasu solnego, zbierając przesącz do kolby ssawkowej pojemności 500 ml. Tygiel dokładnie przemyć najpierw gorącą a później zimną wodą. Otrzymany przesącz uzupełnić wodą do objętości 200 ml, przepuścić przez kolumnę jonitową z natężeniem przepływu około 15 ml/min. Kolumnę przemyć 100 ml wody.

Eluat zbierać do kolby stożkowej pojemności 500 ml. Do eluatu dodać 2 ml roztworu oranżu metylowego, roztworu amoniaku (1+3) do zmiany barwy wskaźnika, 3 ml roztworu buforowego, 0,5 g czerni eriochromowej i miareczkować magnez mianowanym roztworem kompleksonu III do zmiany barwy wiśniowej na brudnozieloną.

2.9.5. Obliczanie wyników. Zawartość magnezu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 100$$

w którym:

- V - objętość roztworu kompleksonu III zużytego do miareczkowania, ml,
K - miano roztworu kompleksonu III wyrażone w gramach magnezu na 1 ml roztworu,
a - odważka próbki, g.

2.9.6. Dopuszczalne różnice pomiędzy wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości magnezu:

- powyżej 0,01 do 0,1% - 0,004%,
powyżej 0,1% - 0,006%.

2.10. Oznaczanie zawartości niklu

2.10.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym, oddzielenie dwumetylogliksyanu niklowego od towarzyszących pierwiastków przez ekstrakcję chloroformem, wydzielenie niklu z fazy organicznej do fazy wodnej i wytworzenie rozpuszczalnego czerwonego związku kompleksowego niklu z dwumetylogliksydem. Pomiar ekstynkcji barwnego związku przy długości fali 530 nm.

2.10.2. Aparatura. Fotometr z pełnym wyposażeniem.

2.10.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy (1,4), roztwór (1+1).
- Kwas siarkowy (1,83), roztwór (1+1).
- Kwas solny (1,18), roztwory: 5n i (1+1).
- Amoniak (0,91) i roztwór (1+100).
- Alkohol etylowy.
- Chloroform.
- Chlorowodorek hydroksylaminy, roztwór 10-procentowy.
- Dwumetylogliksym, roztwór 1-procentowy w alkoholu etylowym i roztwór 3,5-procentowy w 1n roztworze wodorotlenku sodowego.
- Wodorotlenek sodowy, roztwory: 10n i 1n.
- Fenoloftaleina, 1-procentowy roztwór alkoholowy.
- Octan sodowy, roztwór 30-procentowy.
- Nadsiarczany amonowy, roztwór 10-procentowy.
- Nadtlenek wodoru, roztwór 30-procentowy.
- Winian sodowy.
- Tiosiarczany sodowy.
- Wzorcowe roztwory niklu:

Roztwór A. 0,1 g niklu o zawartości min 99,99% Ni rozpuścić słabo ogrzewając w 40 ÷ 50 ml roztworu kwasu solnego (1+1) i 10 ÷ 20 ml roztworu nadtlenu wodoru. Po rozpuszczeniu niklu odparować roztwór do sucha. Ponownie dodać 20 ml roztworu kwasu solnego (1+1) i odparować do sucha. Suchą pozostałość rozpuścić 100 ml roztworu kwasu solnego (1+1), przełożyć do kolby pomiarowej 1000 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml roztworu A zawiera 0,1 mg niklu.

Roztwór B. 100 ml roztworu A odmierzyć do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, dodać 50 ml roztworu kwasu solnego (1+1), dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml roztworu B zawiera 0,01 mg niklu.

2.10.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do siedmiu rozdzielaczy pojemności 250 ml odmierzyć kolejno: 0,1; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 ml wzorcowego roztworu niklu B, dodać amoniaku do reakcji alkalicznej i następnie ustalić pH roztworu na 6,5 roztworem kwasu solnego (1+1). Dodać 5 g tiosiarczany sodowego, 0,5 g winianu sodowego, 10 ml roztworu octanu sodowego, 1 ml roztworu chlorowodoru hydroksylaminy i 4 ml alkoholowego roztworu dwumetylogliksymu. Następnie ekstrahować 20 ml, a następnie 10 ml chloroformu w ciągu 3 ÷ 4 min. Warstwę wodną odrzucić, a z połączonych ekstraktów chloroformowych przeprowadzić nikiel do roztworu wodnego przez silne wytrząsanie z 30 ml 5n roztworu kwasu solnego. Otrzymany roztwór niklu w kwasie solnym zobojętnić amoniakiem wobec fenoloftaleiny i dodać kolejno: 2,5 g tiosiarczany sodowego, 0,25g winianu sodowego, 10 ml roztworu octanu sodowego, 1 ml roztworu chlorowodoru hydroksylaminy i 2 ml roztworu alkoholowego dwumetylogliksymu.

Ekstrahować 20 ml, a następnie 10 ml chloroformu. Oddzielone warstwy wodne odrzucić, a połączone roztwory chloroformowe wytrząsać dwukrotnie z 15 ml roztworu amoniaku (1+100) w ciągu 2 ÷ 3 min. Do oczyszczonego ekstraktu chloroformowego w rozdzielaczu dodać kolejno: 4 ml 10n roztworu wodorotlenku sodowego, 4 ml roztworu nadsiarczanu amonowego i wytrząsać mocno w ciągu 5 min. Po rozdzieleniu się cieczy oddzielić chloroform, a wyciąg wodny przelać do kolby pomiarowej pojemności 50 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Po upływie 5 min wykonać pomiar ekstynkcji w odniesieniu do ślepej próby. Na podstawie otrzymanych wyników wykonać krzywą wzorcową.

2.10.5. Wykonanie oznaczania. 10 g próbki umieścić w kolbie stożkowej pojemności 500 ml i rozpuścić w 100 ml roztworu kwasu azotowego (1+1). Roztwór wygotować do objętości około 60 ml, oziębic, przelać do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Do zlewki pojemności 200 ml przenieść, w zależności od zawartości niklu w próbce, następujące ilości roztworu:

powyżej 0,01 do 0,1% - 10 ml,
powyżej 0,1 do 0,5% - 2 ml.

Następnie dodać 6 ÷ 10 ml roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować prawie do sucha. Oziębic, dodać 20 ml wody, ogrzać do wrzenia, ponownie o-chłodzić i w przypadku wytrącenia się siarczanu ołowianego odsączyć go przez twardy sączek, przemywając osad zimną wodą. Klarowny roztwór przenieść do rozdzielacza pojemności 250 ml, roztwór w rozdzielaczu zubożyć amoniakiem i dalej postępować jak w p. 2.10.4.

Jako roztwór porównawczy stosować roztwór z wszystkimi odczynnikami użytymi do oznaczania.

2.10.6. Obliczanie wyników. Zawartość niklu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100$$

w którym:

b - zawartość niklu odczytana z krzywej wzorcowej, g,

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania objętości roztworu, g.

2.10.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości niklu:

powyżej 0,01 do 0,1% - 0,005%,

powyżej 0,1 do 0,5% - 0,01%.

K O N I E C