

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	N O R M A   B R A N Ż O W A	BN-86
	Analiza chemiczna rud i odpadów cynkowo-ołowiowych	0818-01/06
	Oznaczenie zawartości żelaza całkowitego i dwuwartościowego	
		Grupa katalogowa 0139

## 1. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ŻELAZA CAŁKOWITEGO

### 1.1. Metoda kompleksometryczna

**1.1.1. Zasada oznaczania** — rozpuszczanie próbki w kwasie azotowym i siarkowym, wydzielenie żelaza w postaci wodorotlenku, rozpuszczenie w kwasie solnym i miareczkowanie jonów żelaza roztworem EDTA wobec kwasu sulfosalicylowego jako wskaźnika.

#### 1.1.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,18) i roztwór 1+3.  
b) Kwas azotowy (1,40).  
c) Kwas siarkowy (1,83).  
d) Kwas sulfosalicylowy, roztwór 2%(m/V).  
e) Amoniak (0,91) i roztwór 1+1.  
f) Nadtlenek wodoru, roztwór 3%(V/V).  
g) Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczworoocowego (EDTA), roztwór o  $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ : 18,62 g EDTA rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm<sup>3</sup> dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Miano roztworu EDTA oznaczyć w następujący sposób:  $0,3 \div 0,5 \text{ g}$  tlenku żelazowego wysuszonego w temperaturze 105°C rozpuścić w 15 cm<sup>3</sup> kwasu solnego. Całość rozcieńczyć wodą do objętości 150 cm<sup>3</sup>, dodać 5 cm<sup>3</sup> roztworu nadtlenu wodoru, zagotować i po dodaniu 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu sulfosalicylowego doprowadzić roztworem amoniaku do fioletowoczerwonego zabarwienia roztworu (pH = 1,5 ÷ 2). Miareczkować na gorąco roztworem EDTA do zmiany barwy na czysto żółtą. Miano roztworu EDTA ( $K$ ) wyrażone w gramach żelaza na 1 cm<sup>3</sup> roztworu obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{m \cdot 0,6994}{V} \quad (1)$$

w którym:

$m$  — odważka tlenku żelazowego, g,  
 $V$  — objętość roztworu EDTA zużytego do miareczkowania żelaza, cm<sup>3</sup>,

0,6994 — zawartość żelaza w 1 g tlenku żelazowego.

**1.1.3. Wykonanie oznaczania.** Odważkę 0,5 ÷ 1,0 g próbki umieścić w zlewce pojemności 600 cm<sup>3</sup>, zwilżyć wodą i rozpuścić na gorąco w 15 cm<sup>3</sup> kwasu azo-

towego. Odparować do objętości około 5 cm<sup>3</sup>, dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego i ogrzewać roztwór do wydzielenia się białych par. Roztwór ostudzić, dodać 10 cm<sup>3</sup> kwasu solnego, zagotować i rozcieńczyć wodą do objętości 150 cm<sup>3</sup>. Następnie dodać 5 cm<sup>3</sup> roztworu nadtlenu wodoru i na gorąco wytrącić amoniakiem osad wodorotlenków. Całość zagotować, przesączyć przez miękki sącdek i osad przemyć gorącą wodą z dodatkiem amoniaku. Osad wodorotlenków rozpuścić w roztworze kwasu solnego, rozcieńczyć wodą do objętości 150 cm<sup>3</sup>, dodać 5 cm<sup>3</sup> roztworu nadtlenu wodoru i dalej postępować jak przy nastawieniu miana roztworu EDTA.

**1.1.4. Obliczanie wyników.** Zawartość żelaza ( $X$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

$V$  — objętość roztworu EDTA zużytego do miareczkowania, cm<sup>3</sup>,

$K$  — miano roztworu EDTA wyrażone w gramach żelaza na 1 cm<sup>3</sup> roztworu,

$m$  — odważka próbki, g.

**1.1.5. Dopuszczalne różnice** między wynikami równoległych oznaczeń przy zawartości żelaza:

od 1,0 do 2,0% — 0,10%,

powyżej 2,0 do 5,0% — 0,20%,

powyżej 5,0 do 8,0% — 0,25%,

powyżej 8,0 do 10,0% — 0,30%.

### 1.2. Metoda miareczkowania z dwuchromianem potasowym

**1.2.1. Zasada oznaczania** — rozpuszczanie próbki w kwasie azotowym i siarkowym. Wydzielenie żelaza w postaci wodorotlenku, rozpuszczenie w kwasie solnym, zredukowanie żelaza trójwartościowego chlorkiem cynowym i miareczkowanie roztworem dwuchromianu potasowego wobec dwufenyloaminy jako wskaźnika.

#### 1.2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,18) i roztwór 1+5.

b) Kwas azotowy (1,40).

c) Kwas siarkowy (1,83).

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych  
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metali Nieżelaznych dnia 9 grudnia 1986 r.  
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1987 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 3/1987, poz. 10)

d) Mieszanina kwasów fosforowego i siarkowego: do 600 cm<sup>3</sup> wody dodać ostrożnie, mieszając, 150 cm<sup>3</sup> kwasu fosforowego (1,7), 150 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego (1,83), ostudzić i uzupełnić wodą do objętości 1000 cm<sup>3</sup>.

e) Amoniak (0,91).

f) Chlorek cynawy, roztwór 10%(m/V) w roztworze kwasu solnego (1+5).

g) Chlorek rtęciowy, roztwór 5%(m/V).

h) Dwufenyloamina, roztwór 0,1%(m/V).

i) Dwuchromian potasowy, roztwór o  $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ : odważyć 4,9035 g dwuchromianu potasowego uprzednio wysuszonego w 180°C, rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Miano roztworu dwuchromianu potasowego oznaczyć w następujący sposób: odważyć 0,3 ÷ 0,5 g tlenku żelazowego wysuszonego w temperaturze 105°C do kolby stożkowej pojemności 300 cm<sup>3</sup>, rozpuścić w 15 cm<sup>3</sup> kwasu solnego, przykryć kolbę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać na łaźni wodnej do całkowitego rozpuszczenia. Rozpuszczanie można przyspieszyć dodając kilka kropli roztworu chlorku cynawego. Roztwór rozcieńczyć wodą do objętości 30 cm<sup>3</sup>, ogrzewać do wrzenia i zredukować żelazo trójwartościowe roztworem chlorku cynawego dodając po odbarwieniu roztworu 3 krople nadmiaru. Zawartość kolby ostudzić, rozcieńczyć do objętości 150 cm<sup>3</sup> świeżo przygotowaną zimną wodą, dodać 15 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku rtęciowego oraz 20 cm<sup>3</sup> mieszaniny kwasów fosforowego i siarkowego. Następnie dodać 5 kropli wskaźnika i powoli miareczkować roztworem dwuchromianu potasowego do przejścia zielonego zabarwienia w granatowe. Miano roztworu dwuchromianu ( $K$ ) wyrażone w gramach żelaza na 1 cm<sup>3</sup> obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{m \cdot 0,6994}{V} \quad (3)$$

w którym:

$m$  — odważka tlenku żelazowego, g,

$V$  — objętość roztworu dwuchromianu potasowego zużytego do zmiareczkowania żelaza, cm<sup>3</sup>.

0,6994 — zawartość żelaza w 1 g tlenku żelazowego.

**1.2.3. Wykonanie oznaczania.** Odważyć 0,5 ÷ 1 g próbki do zlewki pojemności 600 cm<sup>3</sup> i rozpuścić na gorąco w 15 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego. Roztwór odparować do objętości około 5 cm<sup>3</sup>, dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego i ogrzewać roztwór do wydzielania par kwasu siarkowego. Następnie dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu solnego, 100 cm<sup>3</sup> wody i ogrzewać do rozpuszczenia się soli. Wytrącić na gorąco wodorotlenki dodając amoniak kroplami, aż do całkowitego wytrącenia, po czym dodać kilka kropli nadmiaru. Zlewkę z całą jej zawartością pozostawić na płycie grzejnej do skoagulowania osadu. Osad odsączyć przez miękki sączek, przemyć kilkakrotnie gorącą wodą i przenieść do zlewki, przemywając sączek gorącym roztworem kwasu solnego. Roztwór ogrzać do wrzenia, zredukować żelazo trójwartościowe

chlorkiem cynawym i dalej postępować, jak przy nastawianiu miana roztworu dwuchromianu.

**1.2.4. Obliczanie wyników.** Zawartość żelaza ( $X$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K}{m} \cdot 100 \quad (4)$$

w którym:

$V$  — objętość roztworu dwuchromianu potasowego zużytego do miareczkowania żelaza, cm<sup>3</sup>,

$K$  — miano roztworu dwuchromianu potasowego wyrażone w gramach żelaza na 1 cm<sup>3</sup> roztworu,

$m$  — odważka próbki, g.

**1.2.5. Dopuszczalne różnice** między wynikami równoległych oznaczeń przy zawartości żelaza:

od 1,0 do 2,0% — 0,10%,

powyżej 2,0 do 5,0% — 0,20%,

powyżej 5,0 do 8,0% — 0,25%,

powyżej 8,0 do 20,0% — 0,30%.

### 1.3. Metoda absorpcji atomowej

**1.3.1. Zasada oznaczania** — rozpuszczenie próbki w kwasach i pomiar absorpcji atomowej przy długości fali rezonansowej 248,3 nm.

#### 1.3.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,18) i roztwór 1+5.

b) Kwas azotowy (1,14).

c) Wzorcowy roztwór żelaza: 0,100 g żelaza o zawartości minimum 99,99%Fe rozpuścić w 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> roztworu zawiera 0,1 mg Fe.

**1.3.3. Aparatura** — spektrometr do absorpcji atomowej ze źródłem promieniowania charakterystycznego dla żelaza, płomień acetylen-powietrze.

#### 1.3.4. Wykonanie oznaczania

**1.3.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do jedenastu kolb pomiarowych pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzyć: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 i 10,0 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego. Do każdej kolby dodać po 2 cm<sup>3</sup> kwasu solnego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Seria wzorcowa obejmuje zakres 1 ÷ 10 µg Fe/cm<sup>3</sup>. Zmierzyć absorpcję atomową żelaza bezpośrednio przed i po pomiarze absorpcji roztworów badanych.

**1.3.4.2. Przebieg analizy.** W zależności od spodziewanej zawartości żelaza odważyć 0,5 ÷ 1,0 g próbki, umieścić w zlewce pojemności 400 cm<sup>3</sup>, zwilżyć wodą, dodać 15 cm<sup>3</sup> kwasu solnego, lekko ogrzać i dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego. Roztwór odparować do suchej pozostałości, dodać 20 cm<sup>3</sup> kwasu solnego i odparować do wilgotnej pozostałości. Następnie dodać 10 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+5), zagotować, ostudzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm<sup>3</sup>, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. W zależności od spodziewanej zawartości żelaza odebrać część roztworu próbki wg tablicy, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.



Zawartość żelaza %	Odważka próbki g	Objętość odebranej części roztworu cm <sup>3</sup>
od 0,1 do 1,0	0,5	całość
powyżej 1,0 do 5,0	1,0	10
powyżej 5,0 do 10,0	0,5	10

Zmierzyć absorpcję atomową żelaza w roztworze analizowanej próbki równoległe z roztworami wzorcowymi i roztworem ślepej próby. Zawartość żelaza odczytać z krzywej wzorcowej.

**1.3.5. Obliczanie wyników.** Zawartość żelaza ( $X$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(c - c_1) \cdot V}{10000 \cdot m} \cdot 100 \quad (5)$$

w którym:

$c$  — stężenie żelaza w roztworze badanej próbki,  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ,

$c_1$  — stężenie żelaza w roztworze ślepej próby,  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ,

$V$  — objętość roztworu,  $\text{cm}^3$ ,

$m$  — odważka próbki odpowiadająca odebranej części roztworu, g.

**1.3.6. Dopuszczalne różnice** między wynikami równoległych oznaczeń przy zawartości żelaza:

od 0,1 do 1,0% — 0,025%,

powyżej 1,0 do 2,0% — 0,05%,

powyżej 2,0 do 5,0% — 0,1%,

powyżej 5,0 do 8,0% — 0,2%,

powyżej 8,0 do 10,0% — 0,3%.

## 2. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ŻELAZA DWUWARTOŚCIOWEGO (ORAZ SUMY INNYCH SUBSTANCJI REDUKUJĄCYCH)

**2.1. Zasada oznaczania** — rozpuszczenie próbki bez dostępu powietrza w kwasie solnym i miareczkowanie roztworem nadmanganianu potasowego. Metodę można stosować do materiałów nie zawierających związków jednowartościowej miedzi i bituminów.

### 2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,18).

b) Kwaśny węgiel sodowy i roztwór nasycony.

c) Siarczan manganawy, roztwór w kwasie fosforowym i siarkowym: 65 g  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  rozpuścić w 600  $\text{cm}^3$  wody, dodać 135  $\text{cm}^3$  kwasu fosforowego (1,7) oraz 130  $\text{cm}^3$  kwasu siarkowego i rozcieńczyć wodą do objętości 1000  $\text{cm}^3$ .

d) Nadmanganian potasowy, roztwór o  $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ : 3,27 g nadmanganianu potasowego rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 1000  $\text{cm}^3$ , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór pozostawić do odstania na 10 ÷ 15 dni, po czym

przesączyć przez sącdek do butli z ciemnego szkła. Miano roztworu nadmanganianu potasowego oznaczyć w następujący sposób: odważyć 0,3 ÷ 0,4 g szczawianu sodowego wysuszonego w temperaturze 105°C, rozpuścić w 400  $\text{cm}^3$  wody, dodać 20  $\text{cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego (1+2) i po ogrzaniu do temperatury 80°C miareczkować roztworem nadmanganianu potasowego do wystąpienia różowego zabarwienia.

Miano roztworu nadmanganianu ( $K$ ) wyrażone w gramach żelaza na 1  $\text{cm}^3$  obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{m \cdot 0,8335}{V} \quad (6)$$

w którym:

$m$  — odważka szczawianu sodowego, g,

$V$  — objętość roztworu nadmanganianu potasowego zużytego do miareczkowania szczawianu sodowego,  $\text{cm}^3$ ,

0,8335 — masa żelaza odpowiadająca 1 g szczawianu sodowego.

**2.3. Wykonanie oznaczania.** Odważyć 1 g próbki do kolby stożkowej pojemności 300  $\text{cm}^3$ , dodać 1 g kwaśnego węgla sodowego oraz 25  $\text{cm}^3$  kwasu solnego. Wylot kolby zamknąć nasadką szklaną Contat-Gockela, umieszczoną w korku gumowym i napełnioną roztworem kwaśnego węgla sodowego. Kolbę ogrzewać umiarkowanie, aby przyspieszyć rozpuszczanie próbki. Jeśli wydziela się siarkowódz, przedłużyć ogrzewanie do całkowitego usunięcia go z roztworu. Rozpuszczoną próbkę ochłodzić, uzupełniając roztwór w nasadce w miarę jego ubywania. Z chwilą wyrównania ciśnienia w kolbie z ciśnieniem atmosferycznym (gdy roztwór węgla przestanie być wciągany), dodać do kolby 50  $\text{cm}^3$  roztworu siarczanu manganawego, rozcieńczyć wodą do objętości 150  $\text{cm}^3$  i szybko miareczkować roztworem nadmanganianu potasowego do słabo różowego zabarwienia, nie znikającego przez pół minuty.

**2.4. Obliczanie wyników.** Zawartość żelaza dwuwartościowego ( $X$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K}{m} \cdot 100 \quad (7)$$

w którym:

$V$  — objętość roztworu nadmanganianu potasowego zużytego do miareczkowania żelaza dwuwartościowego,  $\text{cm}^3$ ,

$K$  — miano roztworu nadmanganianu potasowego wyrażone w gramach,

$m$  — odważka próbki, g.

**2.5. Dopuszczalne różnice** między wynikami równoległych oznaczeń przy zawartości żelaza dwuwartościowego:

od 0,5 do 2,0% — 0,10%,

powyżej 2,0 do 5,0% — 0,15%.

K O N I E C

### INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.

2. Istotne zmiany w stosunku do ZN-72/MPC-MN-02832. Dodano metodę absorpcji atomowej. Dotychczas obowiązująca ZN-72/MPC-MN-02832 zostaje unieważniona z dniem 1 lipca 1987 r.

3. Autorzy projektu normy — mgr K. Zdybiewska, mgr M. Wójcik — Zakłady Górniczo-Hutnicze ORZEŁ BIAŁY.