

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	N O R M A B R A N Ź O W A	BN-86
	Analiza chemiczna rud i odpadów cynkowo-ołowiowych	0818-01/09
	Oznaczanie zawartości wapnia i magnezu	Grupa katalogowa 0139

1. METODA KOMPLEKSOMETRYCZNA (OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WAPNIA I MAGNEZU)

1.1. Zasada oznaczania — rozpuszczenie próbek w kwasach, oddzielenie krzemionki i stopienie pozostałości; wytrącenie kationów przeszkadzających urotropiną i dwuetylodwutiokarbaminianem sodowym i miareczkowanie wapnia oraz sumy wapnia i magnezu roztworem EDTA wobec kalceiny z tymoloftaleiną lub czerni eriochromowej.

1.2. Odczynniki i roztwory

a) Woda destylowana z zawartością poniżej $0,02 \mu\text{g MgO}/\text{cm}^3$ i poniżej $0,1 \mu\text{g CaO}/\text{cm}^3$.

b) Kwas solny (1,18).

c) Kwas azotowy (1,4).

d) Wodorotlenek potasowy, roztwór $20\%(m/V)$.

e) Cyjanek potasowy, roztwór $2\%(m/V)$.

f) Roztwór buforowy ($\text{pH} = 10$): 54 g chlorku amonowego rozpuścić w małej objętości wody, dodać 350 cm^3 amoniaku rozcieńczyć do 1 dm^3 .

g) Roztwór trójetanoloaminy, roztwór 1+3.

h) Chlorek amonowy.

i) Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy, roztwór $10\%(m/V)$.

j) Wskaźnik mieszaniny do miareczkowania wapnia: 0,2 g kalceiny i 0,15 g tymoloftaleiny rozetrzeć dokładnie z 20 g chlorku potasowego.

k) Wskaźnik do miareczkowania sumy wapnia i magnezu: 1,0 g czerni eriochromowej rozetrzeć dokładnie z 100 g chlorku potasowego.

l) Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczworoowego (EDTA) roztwór o $c = 0,025 \text{ mol}/\text{dm}^3$ i o $c = 0,05 \text{ mol}/\text{dm}^3$: 9,31 g lub 18,62 g EDTA rozpuścić w wodzie i uzupełnić do objętości 1 dm^3 . Miano roztworu EDTA określić w następujący sposób: 0,100 g magnezu o zawartości minimum 99,99% Mg rozpuścić w 30 cm^3 roztworu kwasu solnego (1+5), ostudzić, przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Odmierzyć biuretą 50 cm^3 roztworu magnezu do kolby stożkowej 500 cm^3 , dodać 30 cm^3 roztworu buforowego,

10 cm^3 2% roztworu cyjanku potasowego, 10 cm^3 roztworu trójetanoloaminy, szczyptę czerni eriochromowej i miareczkować roztworem EDTA do niebieskiego zabarwienia.

Miano roztworu (K) wyrażone w gramach magnezu na 1 cm^3 obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{m}{V} \quad (1)$$

w którym:

m — odważka magnezu, g,

V — objętość zużytego roztworu EDTA, cm^3 .

1.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć 0,5 g próbki do zlewki pojemności 250 cm^3 , zwilżyć wodą, dodać 15 cm^3 kwasu solnego i ogrzewać przez 10 min. Dodać 5 cm^3 kwasu azotowego, zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym, ogrzewać do ukończenia burzliwej reakcji, zdjąć szkiełko, opłukać wodą i odparować do sucha. Następnie dodać 10 cm^3 kwasu solnego i odparować do sucha. Odparowanie z kwasem solnym powtórzyć trzykrotnie. Suchą pozostałość zwilżyć 5 cm^3 kwasu solnego, dodać 50 cm^3 wody i ogrzać do wrzenia. Roztwór przesączyć przez średni sącdek do kolby stożkowej pojemności 500 cm^3 . Przesącz odparować do objętości 50 cm^3 , dodać 2 g chlorku amonowego i kropkami dodawać roztwór wodorotlenku potasowego do pojawienia się osadu wodorotlenków, ogrzać do 70°C , dodać 20 cm^3 roztworu urotropiny. Całość pozostawić na 30 min, a następnie dodać 30 cm^3 roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i pozostawić na 30 min w ciepłym miejscu do skoagulowania osadu. W przypadku wystarczającej ilości odczynnika strącającego osad jest zbity, a roztwór ponad nim klarowny. Ilościowe wytrącenie należy sprawdzić przez dodanie kilku kropli roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Po ostudzeniu roztwór przelać do kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Część roztworu odsączyć przez suchy sącdek do suchej kolby stożkowej pojemności 300 cm^3 .

a) Miareczkowanie wapnia. Z przesącza odmierzyć pipetą 50 cm^3 roztworu do kolby stożkowej pojemności 500 cm^3 , dodać 10 cm^3 roztworu cyjanku potasowego,

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)

10 cm³ roztworu trójetanoloaminy, szczyptę wskaźnika oraz 20 cm³ roztworu wodorotlenku potasowego i miareczkować roztworem EDTA do zmiany zabarwienia z fioletowozielonego na czysto fioletowe.

b) Miareczkowanie sumy wapnia i magnezu. Do drugiej kolby stożkowej pojemności 500 cm³ odmierzyć pipetą 50 cm³ przesącza, dodać 10 cm³ roztworu cyjanku potasowego, 10 cm³ roztworu trójetanoloaminy, szczyptę wskaźnika — czerni eriochromowej oraz 20 cm³ roztworu buforowego. Miareczkować roztworem EDTA do zmiany zabarwienia z fioletowego na niebieskie.

1.4. Obliczanie wyników

Zawartość wapnia (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{V_1 \cdot K \cdot 1,648}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

- V_1 — objętość roztworu EDTA zużytego do miareczkowania, cm³,
- K — miano roztworu EDTA wyrażone w gramach magnezu na 1 cm³,
- m — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g,
- 1,648 — stosunek mas atomowych wapnia i magnezu.

Zawartość magnezu (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{(V_2 - V_1) \cdot K}{m} \cdot 100 \quad (3)$$

w którym:

- V_2 — objętość roztworu EDTA zużytego do miareczkowania sumy wapnia i magnezu, cm³,
- V_1 — objętość roztworu EDTA zużytego do miareczkowania wapnia, cm³,
- K — miano roztworu EDTA wyrażone w gramach magnezu na 1 cm³,
- m — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

1.5. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości wapnia:

- od 0,1 do 10% — 0,10%,
- powyżej 10 do 20% — 0,20%,
- powyżej 20 do 30% — 0,30%,

przy zawartości magnezu:

- od 1 do 5% — 0,10%,
- powyżej 5 do 15% — 0,30%.

2. METODA ABSORPCJI ATOMOWEJ (OZNACZANIE ZAWARTOŚCI MAGNEZU)

2.1. Zasada oznaczenia — rozpuszczenie próbki w kwasach, rozcieńczenie do odpowiedniej objętości i pomiar absorpcji atomowej magnezu ze słabo kwaśnego roztworu, przy długości fali rezonansowej 285,2 nm w płomieniu acetylen-powietrze.

2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Woda destylowana z zawartością magnezu poniżej 0,01 μg MgO/cm³.
- b) Kwas solny (1,18) i roztwory: 1+1, 1+5.
- c) Kwas azotowy (1,4).
- d) Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1.
- e) Azotan amonowy.
- f) Wzorcowe roztwory tlenku magnezowego:

Roztwór A. 0,2985 g bezwodnego siarczanu magnezu, otrzymanego przez wyprażenie MgSO₄ · 7H₂O w temperaturze 600°C przez 2 h, rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³, dodać 25 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu A zawiera 100 μg tlenku magnezowego.

Roztwór B. 20 cm³ roztworu A odmierzyć biuretą do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu B zawiera 20 μg tlenku magnezowego.

Wszystkie stosowane odczynniki należy sprawdzić na zawartość magnezu.

2.3. Aparatura — spektrometr do absorpcji ze źródłem promieniowania charakterystycznym dla magnezu, płomień acetylen-powietrze.

2.4. Wykonanie oznaczania

2.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do jedenastu kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ dodać kolejno: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 i 10,0 cm³ wzorcowego roztworu B, następnie do każdej kolby dodać po 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1+5), dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Seria roztworów wzorcowych obejmuje zakres stężeń 0,1 ÷ 2,0 μg MgO/cm³.

Zmierzyć absorpcję atomową roztworów wzorcowych wobec roztworu bez dodatku wzorca. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

2.4.2. Przebieg analizy. Odważkę 0,5 g próbki umieścić w zlewce pojemności 400 cm³, zwilżyć wodą i dodać 15 cm³ kwasu solnego. Odczekać do zakończenia burzliwej reakcji, a następnie łagodnie ogrzewać do odpędzenia siarkowodoru, po czym dodać 5 cm³ kwasu azotowego i dalej ogrzewać aż do uzyskania wilgotnej pozostałości. Jeżeli w próbce znajdują się substancje organiczne, dodać 1 ÷ 2 g azotanu amonowego oraz 5 cm³ roztworu kwasu siarkowego i ogrzewać aż do pojawienia się par kwasu siarkowego. W razie potrzeby operację dodatku azotanu amonowego powtórzyć aż do całkowitego utlenienia związków organicznych. Do ochłodzonej pozostałości dodać 20 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), rozcieńczyć do objętości 50 cm³ i ogrzać do rozpuszczenia się wytrąconych soli, po czym całość przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, ochłodzić, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Przy zawartości tlenku magnezowego powyżej 0,2% do pomiaru absorpcji atomowej roztwór należy rozcieńczyć wg tablicy.

Zawartość tlenku magnezowego %	Objętość roztworu pobrana do rozcieńczenia cm ³	Końcowa objętość roztworu cm ³
od 0,01 do 0,2	całość	500
powyżej 0,2 do 2,0	25	250
powyżej 2,0 do 5,0	10	250
powyżej 5,0 do 10	10	500

Przy rozcieńczeniu do każdej kolby przed dopełnieniem dodać po 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1+5) na każde 100 cm³ objętości końcowej. Wraz z analizowaną próbką wykonać równoległe dwie ślepe próby. Zmierzyć absorpcję atomową roztworu analizowanego wobec roztworu ślepej próby, w warunkach podanych w instrukcji roboczej stosowanego aparatu.

Równoległe przed i po pomiarze absorpcji roztworu badanego zmierzyć absorpcję roztworów serii wzorcowej i odczytać stężenie tlenku magnezowego z krzywej wzorcowej.

2.5. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku magnezowego (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(c - c_1) \cdot V}{10000 \cdot m} \quad (4)$$

w którym:

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

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

V — objętość roztworu użytego do pomiaru absorpcji, cm^3 ,

m — masa próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

2.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń przy zawartości tlenku magnezowego:

od 0,01 do 0,05% — 0,005%,

powyżej 0,05 do 0,25% — 0,01%,

powyżej 0,25 do 1,0% — 0,03%,

powyżej 1,0 do 2,5% — 0,05%,

powyżej 2,5 do 5,0% — 0,10%,

powyżej 5,0 do 10,0% — 0,25%.

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. Wprowadzono metodę absorpcji atomowej. Dotychczas obowiązująca ZN-72/MPC-MN-02832 zostaje unieważniona z dniem 1 lipca 1987 r.

3. Autorzy projektu normy — mgr M. Świercz, inż. B. Kończak, mgr K. Zdybiewska — Zakłady Górniczo-Hutnicze BOLESŁAW i mgr M. Wójcik — Zakłady Górniczo-Hutnicze ORZEŁ BIAŁY.