

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	0818-01/10
	Oznaczanie zawartości siarki ogólnej i siarczkowej	
		Grupa katalogowa 0139

1. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI OGÓLNEJ

1.1. Zasada oznaczania - rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów lub przeprowadzenie siarki w rozpuszczalne siarczany przez stopienie z mieszaniną nadtlenu sodowego i węglanu sodowego oraz wagowe oznaczenie siarki w postaci siarczanu barowego.

1.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy (1,4).
- b) Kwas solny (1,18) i roztwór 1+1.
- c) Woda bromowa.
- d) Węglan sodowy bezwodny oraz roztwór 2% (m/V).
- e) Nadtlenek sodowy.
- f) Amoniak (0,91) i roztwór (5+95).
- g) Oranż metylowy, roztwór 0,1%(m/V).
- h) Nadtlenek wodoru, roztwór 30%(V/V).
- i) Chlorek barowy, roztwór 10%(m/V).
- j) Roztwór do przemywania: 10 cm³ 10% roztworu chlorku barowego i 5 cm³ kwasu solnego dopełnić wodą do objętości 1000 cm³.

1.3. Wykonanie oznaczania

1.3.1. Ruda siarczkowa, ruda galmanowa, odpady flotacyjne, kamień z płuczki. Odważkę 1 ÷ 2 g próbki umieścić w zlewce pojemności 400 cm³, zwilżyć wodą, dodać 25 cm³ wody bromowej, pozostawić na 1 h i dodać 5 cm³ kwasu azotowego. Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i pozostawić przez 1 h do zimnego rozpuszczenia próbki. Zdjąć szkiełko zegarkowe, dodać 15 cm³ kwasu solnego, zawartość zlewki odparować do konsystencji syropu, dodać 5 cm³ kwasu solnego i ponownie odparować do gęstości syropu. Czynność tę powtórzyć jeszcze raz i odparować do sucha w celu pełnego usunięcia kwasu azotowego. Do suchej pozostałości dodać 10 cm³ roztworu kwasu solnego oraz około 100 cm³ wody i całość zagotować do rozpuszczenia soli. Z gorącego roztworu wytrącić amoniakiem żelazo i odczekać do skoagulowania osadu. Osad odsączyć przez miękki sącdek, przemyć roztworem amoniaku, a następnie

5 - 6 razy gorącą wodą. Jeżeli wytrącony osad wodorotlenku żelazowego był trudno odsączalny, należy strącić go ponownie. Osad odrzucić, a przesącz zebrany w zlewce pojemności 600 cm³ wygotować do objętości 400 cm³, zobojętnić amoniakiem w obecności oranżu metylowego, po czym dodać 10 cm³ roztworu chlorku barowego na każde 10% spodziewanej zawartości siarki. Zawartość naczynia z wytrąconym siarczanem barowym pozostawić na ciepłej płycie grzejnej lub łaźni wodnej przez około 30 min, a następnie odstawić na kilka godzin, najlepiej do następnego dnia. Osad odsączyć przez twardy sącdek, przemyć go 3 ÷ 5 razy gorącym roztworem do przemywania, a następnie kilkakrotnie gorącą wodą. Sącdek z osadem umieścić w uprzednio wyprażonym do stałej masy tyglu platynowym lub porcelanowym, wysuszyć i ostrożnie spalić w niskiej temperaturze, a następnie wyprażyć w temperaturze 800 ÷ 850°C do uzyskania stałej masy. Ochłodzić w eksykatorze i zważyć.

1.3.2. Odpady z pieców przewalowych, żużel Dorschla i inne materiały z hutniczej przeróbki ogniowej. Odważkę 0,5 ÷ 1 g próbki zmieszać w tyglu żelaznym lub niklowym z 10-krotną ilością mieszaniny nadtlenu sodowego i węglanu sodowego w stosunku 1 : 1 i przysypać cienką warstwą nadtlenu sodowego. Stapiać ostrożnie, przy umiarkowanym ogrzewaniu, w temperaturze 700 ÷ 800°C, aż do otrzymania jednorodnego stopu. Tygiel ochłodzić, umieścić w zlewce pojemności 600 cm³ i wylugować stop w 150 ÷ 200 cm³ wody. Tygiel wyjąć i opłukać. Jeżeli roztwór jest zabarwiony, dodać kilka kropli roztworu nadtlenu wodoru. Nierozpuszczalny osad odsączyć przez średni sącdek i przemywać gorącym roztworem węglanu sodowego do całkowitego usunięcia jonów siarczanowych. Przy zawartości siarki do 10% przesącz przenieść do zlewki pojemności 600 cm³, przy wyższych zawartościach do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, ochłodzić, dopełnić wodą do kreski i do dalszej analizy odmierzyć odpowiednią jego objętość, zawierającą 10 ÷ 50 mg siarki. Przesącz lub jego

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)

część uzupełnić wodą do objętości $350 \pm 400 \text{ cm}^3$, dodać kilka kropli roztworu oranżu metylowego i zakwasić roztworem kwasu solnego do zmiany barwy wskaźnika. Roztwór ogrzać do wrzenia w celu całkowitego usunięcia dwutlenku węgla, po czym roztworem amoniaku doprowadzić do pH około 7 (wobec wskaźnikowego papierka uniwersalnego) i dodać 10 cm^3 roztworu kwasu solnego. Zawartość zlewki ogrzać do wrzenia, dodać 10 cm^3 roztworu chlorku barowego, całość pozostawić na ciepłej płycie grzejnej przez około 30 min, a następnie odstawić na kilka godzin, najlepiej do dnia następnego. Osad siarczanu barowego odsączyć przez twardy sączek, przemyć 3 ± 5 razy gorącym roztworem do przemywania, a następnie kilka razy gorącą wodą. Sączek z osadem umieścić w uprzednio wyprażonym do stałej masy tygla platynowym lub porcelanowym, wysuszyć, spopielić ostrożnie w niskiej temperaturze i zważyć.

1.4. Obliczanie wyników. Zawartość siarki (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 0,1374 \cdot 100}{m} \quad (1)$$

w którym:

m_2 - masa tygla z osadem, g,

m_1 - masa tygla bez osadu, g,

m - odważka próbki odpowiadająca pobranej objętości roztworu, g,

0,1374 - zawartość siarki w 1 g siarczanu barowego.

1.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń przy zawartości siarki:

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

powyżej 1,0 do 5,0% - 0,10%,

powyżej 5,0 do 15,0% - 0,20%,

powyżej 15,0 do 35,0% - 0,25%.

2. OZNACZANIE SIARKI SIARCZKOWEJ

2.1. Zasada oznaczania - wydzielenie siarkowodoru z siarczków przez działanie kwasem solnym w środowisku redukującym i jodometryczne oznaczanie siarki siarczkowej. Metoda umożliwia tylko oznaczanie tej części siarki siarczkowej, która uwalniana jest działaniem kwasu solnego, nie obejmuje siarki związanej siarczkowo w minerałach, z których kwas solny nie uwalnia siarkowodoru, a więc: pirytu i markazytu (FeS_2) oraz galenitu (PbS), występujących w materiałach cynkowo-olowiowych.

2.2. Odczynniki i roztwory

a) Chlorek cynawy, roztwór w kwasie solnym: rozpuścić 50 g chlorku cynawego w 600 cm^3 kwasu solnego i dodać 200 cm^3 wody.

b) Octan kadmowy: 4 g octanu kadmowego rozpuścić w 66 cm^3 kwasu octowego 80%(V/V) i dopełnić wodą do objętości 1000 cm^3 .

c) Tiosiarczan sodowy, roztwór o $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$: odważyć 25 g tiosiarczanu sodowego pięciowodnego oraz 0,1 g węglanu sodowego, rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór przechowywać w ciemnej butli. Po kilku dniach stabilizacji określić molarność roztworu w następujący sposób: odważyć 0,15 \pm 0,20 g dwuchromianu potasowego, rozpuścić go w 50 cm^3 wody w kolbie stożkowej pojemności 300 cm^3 , dodać 2 g jodku potasowego oraz 10 cm^3 kwasu solnego i całość wymieszać. Kolbę przykryć szkiełkiem zegarkowym i zostawić w ciemności przez 20 ± 30 min, po czym, ciągle mieszając, miareczkować roztworem tiosiarczanu, aż do przejścia brunatnej barwy roztworu w brudnozieloną. W tym stadium miareczkowania dodać 2 cm^3 roztworu skrobi i powoli miareczkować, aż do przejścia barwy roztworu z niebieskiej w jasnozieloną. Molarność roztworu tiosiarczanu sodowego (f_1) obliczyć wg wzoru

$$f_1 = \frac{1000 \cdot m}{49,036 \cdot V} \quad (2)$$

w którym:

m - odważka dwuchromianu potasowego, g,

V - objętość zużytego roztworu tiosiarczanu sodowego, cm^3 ,

49,036 - gramorównoważnik $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Roztwór tiosiarczanu sodowego o $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ można również przygotować korzystając z odważki analitycznej i rozpuszczając ją w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 . Sprawdzenie molarności tego roztworu wykonać w sposób wyżej opisany.

d) Jod, roztwór o $c(\text{I}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Odważyć 12,7 g jodu sublimowanego i rozpuścić go w roztworze jodku potasowego wolnego od jodanu (20 g jodku potasowego w 50 cm^3 wody). Po rozpuszczeniu całość przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Molarność roztworu jodu określić w następujący sposób: do kolby stożkowej pojemności 300 cm^3 odmierzyć 25 cm^3 roztworu jodu i miareczkować roztworem tiosiarczanu, którego molarność została świeżo sprawdzona. Gdy roztwór osiągnie barwę słomkowożółtą, dodać 1 cm^3 roztworu skrobi i powoli miareczkować do całkowitego zaniku niebieskiego zabarwienia. Molarność roztworu jodu (f_2) obliczyć wg wzoru

$$f_2 = \frac{f_1 \cdot V_1}{V_2} \quad (3)$$

w którym:

f_1 - molarność roztworu tiosiarczanu sodowego,

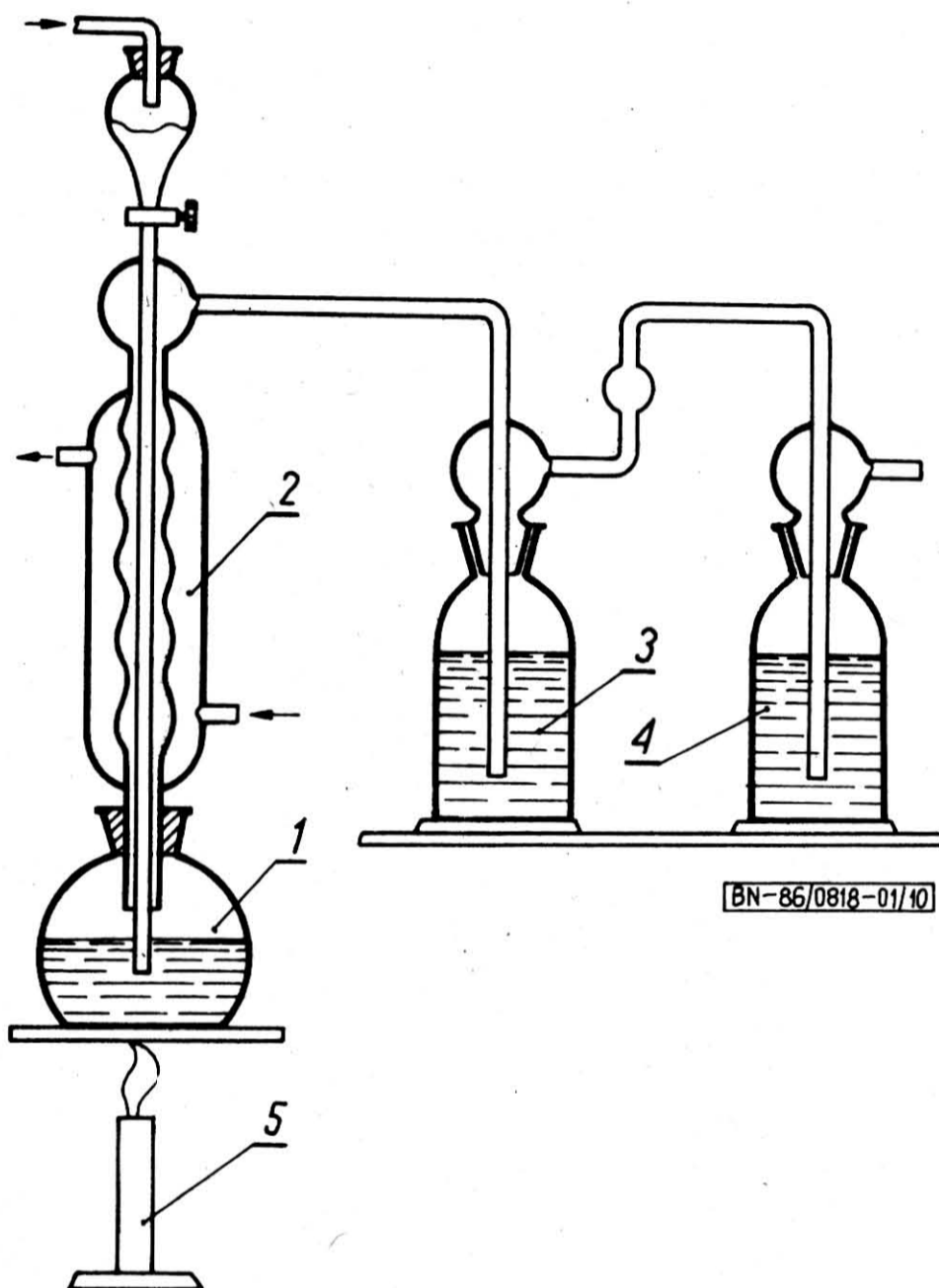
V_1 - objętość roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego do miareczkowania, cm^3 ,

V_2 - objętość roztworu jodu pobrana do miareczkowania, cm^3 .

1 cm^3 roztworu jodu o $c(\text{J}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ odpowiada $0,0016 \text{ g}$ siarki.

e) Gaz obojętny.

2.3. Aparatura - zestaw aparatury szklanej wg schematu na rysunku, składający się z: **1** - kolby okrągłej płaskodennej lub stożkowej pojemności 250 cm^3 , **2** - chłodnicy wodnej, **3** - naczynia absorpcyjnego z roztworem jodu, **4** - naczynia absorpcyjnego z roztworem octanu kadmowego, **5** - grzejnika lub palnika gazowego.



2.4. Wykonanie oznaczenia. Odważkę $0,2 \pm 0,5 \text{ g}$ próbki wsypać do kolby zestawu aparatury przedstawionego na rysunku. Kolbę połączyć przez chłodnicę zwrotną z płuczką absorbującą siarkowodor, zawierającą 20 cm^3 roztworu

jodu rozcieńczonego wodą do 200 cm^3 . Wylot tej płuczki połączyć z następną, która zawiera roztwór octanu kadmowego (10 cm^3 roztworu octanu kadmowego rozcieńczonego wodą do 25 cm^3) i wychytując resztki siarkowodoru po pierwszej płuczce stanowi zabezpieczenie przed jego stratami. Przez rozdzielacz i chłodnicę wlać do kolby 25 cm^3 roztworu chłorku cynawego, kran rozdzielacza zamknąć i odczekać $1 + 2 \text{ min}$, aby reakcja przebiegała w temperaturze otoczenia, a następnie kolbę reakcyjną ogrzać do wrzenia i utrzymać w tym stanie przez 10 min . Równocześnie z ogrzewaniem podłączyć gaz obojętny i powolnym strumieniem przepuszczać go przez aparaturę. Po zakończonej reakcji kontynuować jeszcze przepływ gazu do całkowitego wypłukania siarkowodoru z przestrzeni reakcyjnej i przewodów. Kolbę odłączyć, roztwór jodu i octanu kadmowego zebrać do jednej kolby stożkowej pojemności 500 cm^3 , dodać 2 cm^3 roztworu skrobi i miareczkować pozostały jod roztworem tiosiarczanu sodowego do zaniku zabarwienia.

2.5. Obliczanie wyników. Zawartość siarki siarczkowej (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V_1 f_2 - V_2 f_1 \cdot 0,0016}{m} \cdot 100 \quad (4)$$

w którym:

V_1 - objętość roztworu jodu umieszczonego w płuczce, cm^3 ,

f_2 - molarność roztworu jodu,

V_2 - objętość roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego do miareczkowania, cm^3 ,

f_1 - molarność roztworu tiosiarczanu sodowego,

m - odważka próbki, g,

$0,0016$ - ilość siarki odpowiadająca 1 cm^3 roztworu jodu o stężeniu ściśle $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

2.6. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń przy zawartości siarki siarczkowej:

do $0,1\%$ - $0,015\%$,

powyżej $0,1$ do $0,5\%$ - $0,03\%$,

powyżej $0,5$ do $1,0\%$ - $0,10\%$,

powyżej $1,0$ do $3,0\%$ - $0,15\%$.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

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

2. Dotychczas obowiązujące normy - ZN-72/MPC-MN-02832 zostaje unieważniona z dniem 1 lipca 1987 r.

3. Autor projektu normy - mgr M. Świercz - Zakłady Górniczo-Hutnicze BOLESŁAW, Bukowno.