

|   |   |                       |
|---|---|-----------------------|
| <b>INSTYTUT<br/>METALI<br/>NIEŻELAZNYCH</b> | <b>N O R M A   B R A N Ż O W A</b>                            | <b>BN-86</b>          |
|   | <b>Analiza chemiczna rud<br/>i odpadów cynkowo-ołowiowych</b> | <b>0818-01/23</b>     |
|   | <b>Oznaczenie zawartości fluoru</b>                           |                       |
|   |   | Grupa katalogowa 0139 |

**1. Zasada oznaczania.** Rozłożenie próbki przez stapianie z nadtlentem sodowym lub przez działanie kwasem siarkowym, oddzielenie fluoru przez destylację z parą wodną z silnie kwaśnego środowiska kwasu siarkowego, utworzenie potrójnego niebieskiego kompleksu cer (III) — alizarynokomplekson — fluor i pomiar absorpcji przy długości fali 617 nm.

W zależności od sposobu rozłożenia próbki, oznacza się:

— całkowitą zawartość fluoru przy metodzie stapiania,

— częściową zawartość fluoru przy metodzie rozpuszczania w kwasie.

Uproszczona, szybsza wersja metody, przewidująca rozkład próbki działaniem kwasu siarkowego umożliwia oznaczenie tylko fluoru w związkach rozpuszczalnych w tym kwasie, jednak oznaczenie to prawie całkowicie spełnia wymagania metalurgii cynku i ołowiu. Wyboru toku postępowania dokonuje użytkownik zależnie od potrzeb.

## 2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy (1,83) oraz roztwory 3+1 i o  $c = 1 \text{ mol/dm}^3$ .

b) Kwas azotowy (1,4), roztwór o  $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ .

c) Nadtlenek sodowy.

d) Wodorotlenek sodowy, roztwór 2%*m/V*.

e) Aceton.

f) Siarczan srebrny.

g) Dwutlenek manganu.

h) Nadtlenek wodoru, roztwór 30%*V/V*.

i) Fenoloftaleina, roztwór 0,1%*m/V* w alkoholu etylowym.

j) Alizarynokomplekson (AK; występujący też pod nazwą błękit alizarynofluorowy), roztwór o  $c = 0,167 \text{ mol/dm}^3$ . Odważyć 0,643 g odczynnika, sporządzić jego zawiesinę w 50  $\text{cm}^3$  gorącej wody, dodać 1  $\text{cm}^3$  roztworu amoniaku (1+3) i mieszając odczekać do rozpuszczenia zawiesiny (roztwór przybiera barwę fioleto-

wą), dodać 1  $\text{cm}^3$  roztworu kwasu octowego lodowatego (1+3) lub równoważną ilość roztworu kwasu octowego 80% (roztwór staje się pomarańczowy), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100  $\text{cm}^3$ , dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór jest trwały przez dwa tygodnie.

k) Azotan ceru (III), roztwór o  $c = 0,0167 \text{ mol/dm}^3$ : 3,626 g sześciowodnego azotanu ceru rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500  $\text{cm}^3$ , dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

l) Roztwór buforowy o  $\text{pH} = 4$ : 60 g trójwodnego octanu sodowego rozpuścić w 500  $\text{cm}^3$  wody, dodać 115  $\text{cm}^3$  lodowatego kwasu octowego, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000  $\text{cm}^3$ , dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

ł) Mieszanina barwiąca. Do kolby pomiarowej pojemności 250  $\text{cm}^3$  dodać kolejno: 50  $\text{cm}^3$  wody, 120  $\text{cm}^3$  roztworu buforowego, 15  $\text{cm}^3$  roztworu AK, 15  $\text{cm}^3$  roztworu azotanu ceru, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór przechowywać w butelce polietylenowej. Jest on trwały przez 5 dni.

m) Wzorcowe roztwory fluoru:

**Roztwór A.** 0,221 g fluorku sodowego rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000  $\text{cm}^3$ , dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór przechowywać w naczyniu polietylenowym. 1  $\text{cm}^3$  roztworu A zawiera 0,1 mg fluoru.

**Roztwór B.** 10  $\text{cm}^3$  roztworu A odmierzyć do kolby pomiarowej pojemności 100  $\text{cm}^3$ , dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór przechowywać w naczyniu polietylenowym.

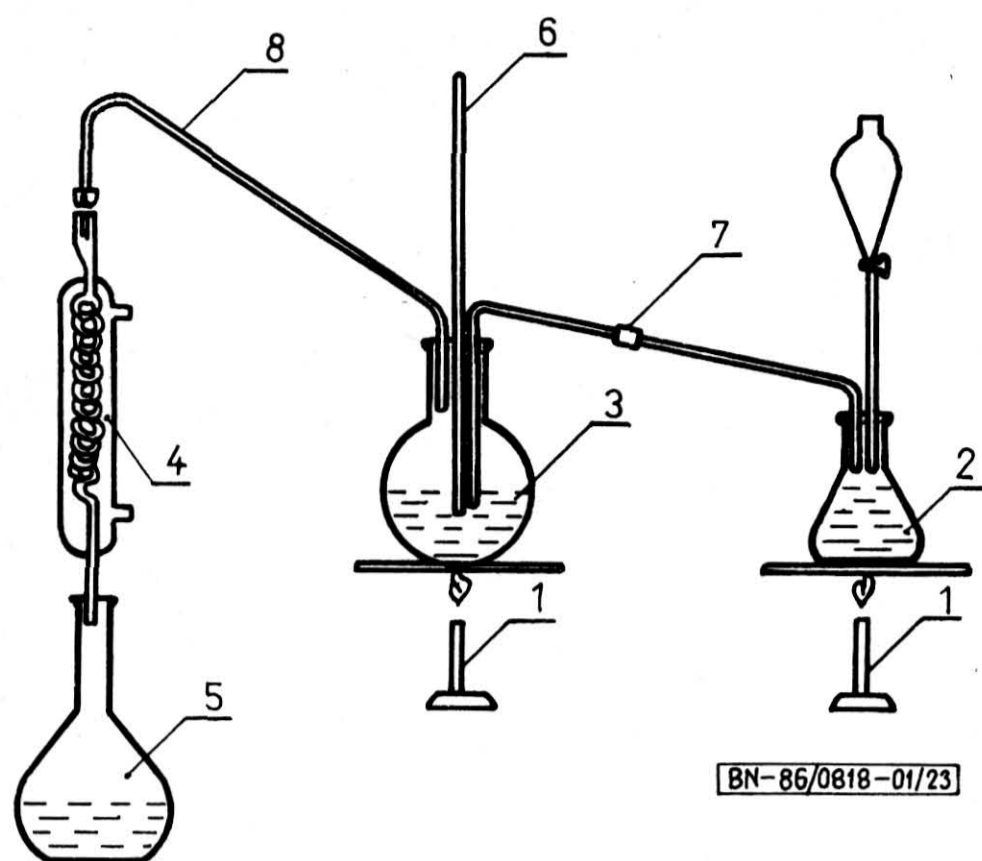
1  $\text{cm}^3$  roztworu B zawiera 0,01 mg fluoru.

## 3. Aparatura

a) Zestaw do destylacji fluoru wg rysunku lub specjalistyczny aparat wyposażony w termiczny płaszcz grzejny.

b) Spektrofotometr z kompletnym wyposażeniem do pracy w widzialnym zakresie widma.

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)



1 — palnik lub grzejnik elektryczny, 2 — naczynie o pojemności 1 dm<sup>3</sup> do wytwarzania pary wodnej, 3 — kolba płaskodenna z szeroką szyjką o pojemności 100 ÷ 250 cm<sup>3</sup>, 4 — chłodnica wodna, 5 — odbieralnik, 6 — termometr, 7 — złącze gumowe, 8 — rurka szklana o średnicy wewnętrznej 6 ÷ 8 mm

#### 4. Wykonanie oznaczenia

**Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup> odmierzyć z mikrobiurety kolejno: 0; 0,5; 1,0; 1,6; 2,0 i 2,5 cm<sup>3</sup> wzorcowego roztworu B, dodać po 5 cm<sup>3</sup> roztworu barwiącego, po 10 cm<sup>3</sup> acetonu, każdorazowo mieszając zawartość kolb. Dopełnić wodą do kreski, wymieszać i pozostawić na 20 min. Zmierzyć absorpcję roztworów w podanych wyżej warunkach w odniesieniu do roztworu bez dodatku fluoru. Na podstawie otrzymanych danych wykreślić krzywą wzorcową.

Dla sprawdzenia pełności oddestylowania fluoru wykonać krzywą wzorcową przez destylację. W tym celu do kolby destylacyjnej, zawierającej pozostałość po destylacji ślepej próby, dodać 1 cm<sup>3</sup> wzorcowego roztworu A. Z destylatu zebranego w kolbie pomiarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzyć do kolb pomiarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup> kolejno ilości roztworu jak w toku przygotowania krzywej wzorcowej i postępować jak przy jej sporządzaniu.

#### Przebieg analizy

**a) Przy rozłożeniu próbki przez stapianie.** Odważkę 0,5 ÷ 1,0 g próbki umieścić w tyglu niklowym, dobrze wymieszać z 10-krotną ilością nadtlenu sodowego i ostrożnie stapiać w piecu muflowym lub nad palnikiem gazowym w temperaturze 650 ÷ 750°C aż do uzyskania jednorodnego stopu. Tygiel ochłodzić do temperatury poniżej 100°C, umieścić w zlewce o pojemności 250 ÷ 400 cm<sup>3</sup>, zawierającej 50 cm<sup>3</sup> wody i ługować na gorąco aż do całkowitego wymycia stopu. Następnie tygiel wyjąć i opłukać niewielką ilością wody, a w przypadku gdy roztwór jest zabarwiony dodać kilka kropli roztworu nadtlenu wodoru. Zawartość zlewki zobojętnić roztworem kwasu siarkowego o  $c = 1 \text{ mol/dm}^3$  wobec fenoloftaleiny do zaniku zabar-

wienia wskaźnika, a następnie całość przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, ochłodzić, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Zestawić aparat do destylacji fluoru, doprowadzić do wrzenia wodę w wytworniku pary wodnej, pod chłodnicą umieścić odbieralnik-kolbę pomiarową o pojemności 100 lub 200 cm<sup>3</sup>, zawierającą 5 cm<sup>3</sup> roztworu wodorotlenku sodowego i kilka kropli roztworu fenoloftaleiny.

Do destylacji odmierzyć 10 lub 20 cm<sup>3</sup> roztworu próbki, przenieść go do kolby destylacyjnej z umieszczonymi w niej porowatymi kawałkami szkła, dodać 0,2 g siarczanu srebra, trzykrotną objętość roztworu kwasu siarkowego (3+1) (tzn. 30 lub 60 cm<sup>3</sup>), a następnie kolbę zamknąć korkiem wraz z przechodzącymi przez niego rurkami szklanymi i termometrem. Do wnętrza kolby podłączyć dopływ pary wodnej, a pod jej dno podstawić grzejnik lub palnik gazowy. W aparacie specjalistycznym wszystkie te czynności: dodawania roztworów i ogrzewania — wykonuje się przez przekręcenie odpowiednich kranów i przełączników zgodnie z instrukcją producenta. Intensywność ogrzewania kolby destylacyjnej należy regulować tak, aby destylacja przebiegała w temperaturze 140 ÷ 160°C. Szybkość destylacji powinna wynosić 4 ÷ 5 cm<sup>3</sup>/min i parametr ten ma decydujący wpływ na pełne oddzielenie fluoru. Szybkość ta zależy od geometrycznego układu zestawu destylacyjnego, intensywności wytwarzania pary wodnej i ogrzewania.

Jeżeli w trakcie destylacji zawartość odbieralnika odbarwi się, to należy dodać jeszcze 1 ÷ 2 cm<sup>3</sup> roztworu wodorotlenku sodowego, a w razie potrzeby nawet więcej, aż do uzyskania malinowego zabarwienia fenoloftaleiny.

Gdy objętość destylatu zbliży się do granicy pojemności i odbieralnika, destylację przerwać odłączając dopływ pary wodnej i ogrzewanie kolby destylacyjnej. Objętość roztworu w odbieralniku dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Do oznaczenia odmierzyć 2 ÷ 20 cm<sup>3</sup> destylatu, zawierającego 0,005 do 0,025 mg fluoru. Pobraną część roztworu przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, zobojętnić kilkoma kroplami roztworu kwasu azotowego do zaniku malinowego zabarwienia, dodać 5 cm<sup>3</sup> mieszaniny barwiącej i zamieszać, dodać 10 cm<sup>3</sup> acetonu i ponownie wymieszać. Objętość kolby dopełnić wodą do kreski i po wymieszaniu pozostawić na 20 min do rozwinięcia zabarwienia potrójnego kompleksu.

Po upływie 20 min zmierzyć absorpcję roztworu wobec roztworu ślepej próby przy długości fali 617 nm. W przypadku uzyskania zbyt niskich wartości absorpcji (poniżej 0,02) lub wartości wykraczających poza zakres krzywej kalibracji należy albo powiększyć objętość destylatu do wytworzenia barwnego kompleksu, albo zwiększyć masę próbki do stapiania lub destylacji.

Równolegle wykonać ślepą próbę, destylując roztwór kwasu siarkowego (3+1) o objętości równej ilości kwasu użytego do destylacji analizowanej próbki. Przy stosowaniu nowej partii kwasu siarkowego ślepą próbę należy wykonać przed przystąpieniem do destylacji



analizowanych materiałów, aby określić poziom fluoru w kwasie i w razie, gdy jest on zbyt wysoki, poniechać jego używania.

Zawartość fluoru w badanej próbce odczytać z krzywej wzorcowej.

**b) Przy rozłożeniu próbki działaniem kwasu siarkowego.** Zestawić aparat do destylacji wg poz. a). Odważyć 0,2 ÷ 2,0 g próbki, umieścić w kolbie destylacyjnej, wsypać 0,2 g siarczanu srebra oraz 0,2 g dwutlenku manganu (ten ostatni jako czynnik utleniający siarczki). Zamknąć kolbę korkiem, dodać z rozdzielacza 40 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego (3+1) i prowadzić destylację oraz tok oznaczania wg poz. a).

**5. Obliczanie wyników.** Zawartość fluoru ( $X$ ) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100$$

w którym:

$m_1$  — zawartość fluoru odczytana z krzywej wzorcowej, g,

$m_2$  — masa próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g.

**6. Dopuszczalne różnice** między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości fluoru:

od 0,005 do 0,25% — 0,001%,

powyżej 0,025 do 0,10% — 0,003%,

powyżej 0,10 do 0,50% — 0,010%,

powyżej 0,50 do 1,0% — 0,03%,

powyżej 1,0 do 4,0% — 0,10%.

K O N I E C

#### INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach.

2. Autorzy projektu normy — mgr M. Świercz i inż. B. Kończak — Zakłady Górniczo-Hutnicze BOLESŁAW w Bukowni.