

ODLEWNICTWO	NORMA BRANŻOWA	BN-76
	Sferoidyzatory	4072-01
	Stopy żelazowo-krzemowo- -magnezowe	Zamiast BN-71/4072-01
	Analiza chemiczna	Grupa katalogowa III 89

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody analizy chemicznej składników w stopach żelazowo-krzemowo-magnezowych wg BN-76/4071-01, przeznaczonych do sferoidyzacji żeliwa.

1.2. Zakres stosowania metod

Oznaczenie	Metoda oznaczania	Zakres stosowania	Opis metody wg
Krzemu	wagowa	20,0 ÷ 60,0	3
Magnezu	miareczkowa	2,0 ÷ 10,0	4
	miareczkowa	0,1 ÷ 20,0	5.1
Wapnia	atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej	0,1 ÷ 5,0	5.2
	fotometryczna	0,2 ÷ 5,0	6.1
Ceru	miareczkowa	0,2 ÷ 30,0	6.2
	miareczkowa	powyżej 2,0	7.1
Żelaza	kompleksometryczna	powyżej 2,0	7.2
	miareczkowa I	0,1 ÷ 2,0	8.1
Glinu	miareczkowa II	0,5 ÷ 3,0	8.2
	wagowa	0,5 ÷ 5,0	8.3

2. WYTYCZNE OGÓLNE

2.1. Czystość odczynników. Odczynniki powinny mieć stopień czystości ch. cz. W przypadku braku odczynników o podanym stopniu czystości, dopuszcza się używanie odczynników o stopniu czystości cz.d.a Do przygotowania roztworów i do wykonywania oznaczeń należy używać wodę podwójnie destylowaną.

2.2. Przygotowanie próbki do badań. W przypadku przeprowadzania analizy chemicznej wszystkich składników stopu, należy odważyć 2 g próbki pobranej i przygotowanej wg PN-73/H-04002.

W przypadku przeprowadzania analizy chemicznej tylko jednego składnika stopu, należy odważyć 1 g próbki.

2.3. Dokładność ważenia. Próbkę do analizy i osady należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

2.4. Wykreślanie krzywych wzorcowych. Przy przeprowadzaniu analiz metodami fotometrycznymi krzywe wzorcowe należy wykreślać w układzie współrzędnych, odkładając na osi odciętych odpowiednie wartości oznaczanego składnika w gramach, a na osi rzędnych zmierzone absorpcje odpowiednich roztworów wzorcowych.

2.5. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń o rozbieżności nie przekraczającej dopuszczalnych różnic między wynikami dla danej metody i zakresu zawartości pierwiastka.

3. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI KRZEMU METODĄ WAGOWĄ

3.1. Zasada metody. Stopień próbki z wodorotlenkiem sodowym w tyglu niklowym, wydzielanie kwasu krzemowego z roztworu przez odparowanie z kwasem solnym, oznaczanie krzemu wagowo w postaci dwutlenku krzemowego.

3.2. Odczynniki i roztwory

- Wodorotlenek sodowy, stały.
- Kwas solny (1,18), roztwory 1+1 i 1+30.
- Kwas fluorowodorowy, roztwór 40-procentowy.
- Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1.
- Węglan sodowo-potasowy, stały.

3.3. Wykonanie oznaczania. W tyglu niklowym pojemności około 50 cm³ umieścić 1 g wodorotlenku sodowego, stopić w temperaturze 400°C i oziębic. Próbkę (2.2) umieścić w uprzednio przygotowanym tyglu niklowym, dodać 5 g wodorotlenku sodowego i stapać bardzo ostrożnie początkowo w temperaturze 300°C, stopniowo podwyższając temperaturę do 600°C. Po całkowitym stopieniu próbki tygiel oziębic, wyługować stop wodą, przelewając roztwór z tygla do zlewki pojemności 400 cm³, zawierającej 100 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1). Odparować roztwór na

Zgłoszona przez Instytut Odlewnictwa MPMCiR — Kraków

Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Odlewnictwa dnia 30. grudnia 1976 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 stycznia 1978 r.

(Dz. Norm. i Miar nr 12/1977 poz. 42)

plycie grzewczej do sucha, następnie wysuszyć przez 1 h w temperaturze 135°C. Do suchej pozostałości dodać 20 cm³ kwasu solnego (1,18), 100 cm³ gorącej wody i ogrzewać do rozpuszczenia soli. Wydzielony kwas krzemowy odsączyć przez ilościowy sączek średniosączący i przemyć 6 ÷ 8 razy gorącym roztworem kwasu solnego (1+30) oraz dwukrotnie gorącą wodą. Przesącz ponownie odparować do sucha, wydzielić resztę kwasu krzemowego w analogiczny sposób jak podano wyżej.

Przesącz zachować do dalszych oznaczeń.

• Obydwa sączki umieścić w tyglu platynowym, wysuszyć i spalić początkowo w temperaturze około 400°C, aż do spopielenia sączka, następnie wyprażyć w temperaturze 950 ÷ 1000°C do stałej masy. Ostudzić w ekcykatorze, zważyć tygiel wraz z osadem. Osad w tyglu zwilżyć wodą, dodać kilka kropli roztworu kwasu siarkowego (1+1), około 10 cm³ roztworu kwasu fluorowodorowego i odparować na płycie grzewczej aż do usunięcia par kwasu siarkowego. Tygiel z pozostałością wyprażyć w temperaturze 950 ÷ 1000°C do stałej masy, oziębic w ekcykatorze i zważyć.

Pozostałość w tyglu po zważeniu stopić z 2 g węglanu sodowo-potasowego w temperaturze 900°C. Po ostudzeniu wyługować stop wodą i dołączyć do przesączu po oddzieleniu kwasu krzemowego.

3.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość krzemu (X_{si}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{si} = \frac{(b - c) \cdot 0,4672}{a} \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

b — masa tygla z osadem przed odpędzeniem krzemu z kwasem fluorowodorowym, g,

c — masa tygla z pozostałością po odpędzeniu krzemu z kwasem fluorowodorowym, g,

0,4672 — ilość krzemu w 1 gramie dwutlenku krzemu,

a — odważka próbki, g.

3.5. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości krzemu od 20 ÷ 60% — 0,50%.

4. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI MAGNEZU METODĄ MIARECZKOWĄ

4.1. Zasada metody. Stopienie próbki z wodorotlenkiem sodowym, oddzielenie krzemu przez odparowanie z kwasem solnym, oddzielenie wodorotlenków żelaza, glinu, ceru i manganu za pomocą amoniaku i nadsiarczanu amonowego, zmiareczkowanie sumy jonów magnezu i wapnia mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego

wobec czerni eriochromowej T, a jonów wapnia wobec wskaźnika fluoreksonu w oddzielnej części roztworu i obliczenie zawartości magnezu z różnicy (Ca + Mg - Ca).

4.2. Odczynniki i roztwory

a) Amoniak (0,91).

b) Nadsiarczan amonowy, stały.

c) Chlorowodorek hydroksyloaminy, stały.

d) Chlorowodorek trójetanoloaminy, stały.

W przypadku braku chlorowodoru trójetanoloaminy, sporządzić go z ciekłej trójetanoloaminy w sposób następujący: zmieszać 1 część 25-procentowego roztworu kwasu solnego z 1 częścią trójetanoloaminy, oziębic, odsączyć wydzielony osad chlorowodoru trójetanoloaminy przy użyciu lejka Büchnera, przemyć alkoholem etylowym i wysuszyć na powietrzu.

e) Cyjanek potasowy, stały.

f) Czerni eriochromowa T, wskaźnik: 1 g czerni eriochromowej T rozetrzeć dokładnie w moździerzu agatowym ze 100 g chlorku sodowego.

g) Wersenian dwusodowy, roztwór mianowany, 0,02M: 7,442 g wersenianu dwusodowego rozpuścić w wodzie, rozcieńczyć do objętości 1000 cm³ wodą i dokładnie wymieszać. Miano roztworu nastawić na tlenek magnezu, w którym zawartość magnezu została sprawdzona metodą wagową. Do nastawienia miana odważyć 0,400 g tlenku magnezu, rozpuścić w 25 cm³ kwasu solnego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Odmierzyć przy użyciu biurety 5,00 cm³ tego roztworu do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, rozcieńczyć 50 cm³ wody, dodać 0,5 g chlorowodoru trójetanoloaminy, 0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy, 25 cm³ amoniaku (0,91), 0,2 g cyjanku potasowego, około 0,05 g wskaźnika czerni eriochromowej T i miareczkować mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia roztworu z winno-czerwonego na niebieskie. Miano roztworu wersenianu dwusodowego (K_1) wyrażone w gramach magnezu na 1 cm³ roztworu obliczyć wg wzoru

$$K_1 = \frac{0,0004824 \cdot 5}{V} \quad (2)$$

w którym:

0,0004824 — ilość magnezu w 1 cm³ roztworu wzorcowego, g,

5 — objętość roztworu chlorku magnezu pobrana do miareczkowania, cm³,

V — objętość 0,02M roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do zmiareczkowania magnezu, cm³,

4.3. Wykonanie oznaczania. Przesącz (po oddzieleniu kwasu krzemowego, otrzymany wg 3.3) przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Odmierzyć 50 cm³ (0,2 g próbki) roztworu i przenieść do zlewki pojemności 400 cm³. Dodać 0,2 g nadsiarczanu amonowego i amoniaku (0,91) do wydzielenia wodorotlenków i około 20 cm³ w nadmiarze. Roztwór zagotować i utrzymywać w stanie wrzenia przez około 30 min. Oziębici, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Odsączyć część roztworu przez suchy, fałdowany sączek do suchej zlewki, pobrać pipetą 50 cm³ roztworu i przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 cm³. Dodać 0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy, 0,5 g chlorowodoru trójetanoloaminy, 25 cm³ amoniaku (0,91), 0,2 g cyjanku potasowego i około 0,05 g wskaźnika czerni eriochromowej T. Miareczkować mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia roztworu z winnoczerwonego na niebieskie.

4.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość magnezu (X_{Mg}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Mg} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K_1}{a} \cdot 100 \quad (3)$$

w którym:

V_1 — objętość mianowanego roztworu wersenianu dwusodowego zużyta na zmiareczkowanie próbki wobec czerni eriochromowej T, cm³,

V_2 — objętość mianowanego roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do zmiareczkowania takiej samej odważki próbki wobec fluoreksonu zgodnie z 5.1.3, cm³,

K_1 — miano roztworu wersenianu dwusodowego obliczone wg wzoru (2),

a — odważka próbki pobranej do miareczkowania, g.

4.5. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości magnezu do 5% — 0,05%.

powyżej 5 — 10% — 0,15%.

3. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WAPNIA

3.1. Metoda miareczkowa

3.1.1. Zasada metody. Stopienie próbki z wodorotlenkiem sodowym, oddzielenie krzemu przez odparowanie z kwasem solnym, oddzielenie wodorotlenków żelaza, glinu, ceru i ewentualnie manganu za pomocą amoniaku i nadsiarczanu amonowego, zmiareczkowanie jonów wapnia mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego wobec wskaźnika fluoreksonu.

5.1.2. Odczynniki i roztwory

a) Amoniak (0,91).

b) Nadsiarczan amonowy, stały.

c) Chlorowodorek hydroksyloaminy, stały.

d) Chlorowodorek trójetanoloaminy, stały.

W przypadku braku chlorowodoru trójetanoloaminy, sporządzić go z ciekłej trójetanoloaminy w następujący sposób: zmieszać 1-część 25-procentowego roztworu kwasu solnego z 1-częścią trójetanoloaminy, oziębici, odsączyć wydzielony osad trójetanoloaminy za pomocą lejka Büchnera, przemyć alkoholem etylowym i wysuszyć na powietrzu.

e) Cyjanek potasowy, stały.

f) Wodorotlenek potasowy, roztwór 20-procentowy.

g) Fluorekson, wskaźnik: rozetrzeć w moździerzu agatowym 1 g fluoreksonu ze 100 g chlorku potasowego.

h) Wersenian dwusodowy, roztwór mianowany 0,02M: 7,442 g wersenianu dwusodowego należy rozpuścić w wodzie, rozcieńczyć do objętości 1000 cm³ wodą i dokładnie wymieszać. Miano roztworu nastawić na węglan wapnia strącony, w którym zawartość wapnia została sprawdzona metodą wagową. Odważyć 2,500 g węglanu wapniowego, rozpuścić w 25 cm³ kwasu solnego (1+1) i rozcieńczyć wodą do objętości 500 cm³ oraz dokładnie wymieszać. Odmierzyć za pomocą biurety 10 cm³ tego roztworu do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, dodać 0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy, 0,5 g chlorowodoru trójetanoloaminy, 20 cm³ 20-procentowego roztworu wodorotlenku potasowego, 0,2 g cyjanku potasowego i około 0,05 g fluoreksonu. Miareczkować 0,02M roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia roztworu z zielonożółtego na różowe.

Miano roztworu wersenianu dwusodowego (K_2) wyrażone w gramach wapnia na cm³ obliczyć wg wzoru

$$K_2 = \frac{0,002 \cdot 10}{V} \quad (4)$$

w którym:

0,002 — ilość wapnia w 1 cm³ roztworu wzorcowego, g.

10 — objętość roztworu wzorcowego wapnia pobranego do miareczkowania, cm³.

V — objętość 0,02M roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do zmiareczkowania roztworu wzorcowego, cm³.

5.1.3. Wykonanie oznaczania. Z przesączu (po oddzieleniu kwasu krzemowego, rozcieńczonego zgodnie z 4.3) w zależności od zawartości wapnia odmierzyć:

0,1 ÷ 1,0% — 250 cm³ (1 g), roztworu,

powyżej 1,0 ÷ 5,0% — 50 cm³ (0,2 g), roztworu,

powyżej 5,0‰ — 25 cm³ (0,1 g), roztworu.

Roztwór przenieść do zlewki pojemności 400 cm³, rozcieńczyć wodą do objętości około 200 cm³, dodać 0,2 g nadsiarczanu amonowego, amoniaku do wydzielenia wodorotlenków i około 20 cm³ w nadmiarze. Ogrzać do wrzenia i utrzymywać w tym stanie około 30 min. Oziębnić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Odsączyć część roztworu przez suchy, fałdowany sączek do suchej zlewki. Odebrać pipetą 50 cm³ tego roztworu i przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 cm³. Dodać 0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy, 0,5 g chlorowodoru trójetanoaminy, 20 cm³ 20-procentowego roztworu wodorotlenku potasowego, 0,2 g cyjanku potasowego i około 0,05 g fluoreksonu. Miareczkować 0,02M roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia roztworu z zielonożółtego na różowe.

5.1.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość wapnia (X_{Ca}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Ca} = \frac{V_1 \cdot K_2}{a} \cdot 100 \quad (5)$$

w którym:

- V_1 — objętość mianowanego roztworu wersenianu dwusodowego użyta do miareczkowania próbki, cm³,
- K_2 — miano roztworu wersenianu dwusodowego, obliczona wg wzoru (4) w gramach wapnia na cm³,
- a — odważka próbki, odpowiadająca części roztworu pobranej do miareczkowania, g.

5.1.5. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości wapnia

- 0,1 ÷ 0,5‰ — 0,02‰,
- powyżej 0,5 ÷ 1,0‰ — 0,05‰,
- powyżej 1,0 ÷ 5,0‰ — 0,10‰,
- powyżej 5,0 ÷ 20,0‰ — 0,25‰.

5.2. Metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej

5.2.1. Zasada metody. Stopienie próbki z wodorotlenkiem sodowym, wydzielenie kwasu krzemowego z roztworu przez odparowanie z kwasem solnym, odsączenie i oznaczanie wapnia w przesączu przez pomiar absorpcji przy długości fali 422,2 nm.

5.2.2. Aparatura. Spektrofotometr do pomiaru absorpcji atomowej przy zastosowaniu płomienia powietrzno-acetylenowego i optymalnych parametrów dotyczących szerokości szczeliny, wysokości palnika, przepływu acetyleny i powietrza.

5.2.3. Odczynniki i roztwory

- a) Wodorotlenek sodowy, stały.
- b) Kwas solny 1,19, roztwór 1—1 i 1—30.
- c) Chlorek lantanu, roztwór 5-procentowy; od-

ważyć 5,86 g tlenku lantanu, dodać 80 cm³ wody, 10 cm³ kwasu solnego (1,19), ogrzać do rozpuszczenia, ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³ i dopełnić do kreski wodą.

- d) Węglan wapniowy, stały.
- e) Chlorek żelazowy, stały.
- f) Węglan sodowo-potasowy, stały.

5.2.4. Wykonanie oznaczania. Z przesączu (po oddzieleniu kwasu krzemowego rozcieńczonego zgodnie z 4.3) odmierzyć w zależności od zawartości wapnia taką ilość roztworu, aby zawierała 0,001 ÷ 0,002 g wapnia, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

W przypadku mniejszych zawartości wapnia w próbce, w celu zwiększenia absorpcji do odmierzonych roztworu w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³ dodać 10 cm³ 5-procentowego roztworu chlorku lantanu, uzupełnić zawartość kolby wodą, wymieszać i wykonać pomiar absorpcji.

5.2.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość wapnia obliczyć w procentach, opierając się o wzorce analizowane równocześnie z próbką, stosując odpowiednie współczynniki lub krzywe wzorcowe. W tym celu należy przygotować próby wzorcowe o składzie zbliżonym do badanej próbki i całą analizę przeprowadzić równocześnie z właściwym oznaczaniem.

Próby wzorcowe syntetyczne należy przygotowywać przez odważenie odpowiednich ilości węglanu wapniowego, chlorku żelazowego, wodorotlenku sodowego i węglanu sodowo-potasowego, np. do uzyskania wzorca o zawartości 5-procent wapnia i 30-procent żelaza należy odważyć do tygla niklowego w stosunku do 2 g odważki próbki: 0,2497 g wysuszonego węglanu wapniowego, 1,7430 g chlorku żelazowego, 6 g wodorotlenku sodowego, 2 g węglanu sodowo-potasowego i postępować dalej jak z badaną próbką. Roztwory wzorcowe, ze względu na zawartość soli podczas wykonywania pomiarów absorpcji, należy rozcieńczać identycznie jak próbki. Przygotować w ten sposób kilka prób syntetycznych o różnych zawartościach wapnia i na podstawie otrzymanych absorpcji wykreślić krzywą wzorcową, uwzględniając przy tym ślepą próbę.

Zawartość wapnia (X_{Ca}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Ca} = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad (6)$$

w którym:

- b — zawartość wapnia odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- a — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

5.2.6. **Dopuszczalna różnica między wynikami** równoległych oznaczeń — przy zawartości wapnia od 0,1 ÷ 0,5% — 0,03%,
powyżej 0,5 ÷ 1,0% — 0,05%,
powyżej 1,0 ÷ 5,0% — 0,10%.

6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CERU

6.1. Metoda fotometryczna

6.1.1. **Zasada metody.** Oddzielenie żelaza drogą elektrolizy z katodą rtęciową. Wytworzenie barwnego połączenia kompleksowego jonów ceru z nadtlenkiem wodoru w obecności cytrynianu sodowego i roztworu buforowego o pH = 8,7. Pomiar absorpcji zabarwionego roztworu przy użyciu spektrofotometru lub fotokolorymetru.

6.1.2. Aparatura

- Aparat do elektrolizy z katodą rtęciową wg PN-69/H-04201.
- Spektrofotometr z wyposażeniem dla zakresu widma widzianego lub fotokolorymetr z filtrem o maksimum przepuszczalności przy długości fali 420 nm.
- Pehametr.

6.1.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1 i roztwór do przemywania 1+90.
- Cytrynian sodowy, roztwór 40-procentowy.
- Roztwór buforowy o pH = 8,7: rozpuścić 255 g chlorku amonowego w 100 cm³ amoniaku (0,91) i 500 cm³ wody, następnie uzupełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³. Sprawdzić pH roztworu przy użyciu pehametru.
- Nadtlenek wodoru, roztwór 5-procentowy: 10 cm³ 30-procentowego nadtlenku wodoru rozcieńczyć wodą do objętości 60 cm³.
- Wzorcowy roztwór ceru: odważyć 0,7831 g azotanu amonowo-cerowego, rozpuścić w 30 cm³ wody w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³, dodać 2 do 3 krople 30-procentowego nadtlenku wodoru, uzupełnić roztwór w kolbie do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

1 cm³ tak przygotowanego roztworu wzorcowego zawiera 0,0002 g ceru.

f) Rtęć.

6.1.4. **Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do kolb pomiarowych pojemności 50 cm³ odmierzyć: 2; 4; 8; 12; 16; 20 cm³ roztworu wzorcowego ceru. Dodać 10 cm³ roztworu cytrynianu sodowego, 10 cm³ roztworu buforowego (pH roztworu badanego powinno mieć wartość 8). Następnie dodać 0,5 cm³ nadtlenku wodoru, silnie wytrząsnąć i po upływie 3 min uzupełnić roztwór w kolbie wodą do kreski. Po 20 min zmierzyć absorpcję roztworu w kuwecie 2 cm, stosując filtr o maksimum przepuszczalności przy długości fali 420 nm i wodę jako roztwór porównawczy. Po wykonaniu po-

miarów absorpcji prób wzorcowych wykreślić krzywą wzorcową.

6.1.5. **Wykonanie oznaczania.** Odmierzyć 50 cm³ (0,2 g) roztworu (po oddzieleniu kwasu krzemowego, otrzymanego zgodnie z 4.3) do zlewki pojemności 400 cm³. Dodać 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do pojawienia się gęstych par kwasu siarkowego. Roztwór oziębić, rozcieńczyć do 50 cm³ wodą i umieścić w naczyniu aparatu do elektrolizy z katodą rtęciową, do którego uprzednio należy wlać około 25 cm³ rtęci. Elektrolizować około 30 min do całkowitego oddzielenia niklu i żelaza. Po ukończonej elektrolizie roztwór przenieść do zlewki i odparować do objętości poniżej 50 cm³, a następnie jeżeli jest zupełnie klarowny przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³. W przypadku, gdy roztwór odparowany o reakcji kwaśnej (pH = 1 ÷ 2) zawiera osad, należy go odsączyć, sączek przemyć kilka razy wodą z dodatkiem kwasu siarkowego (1+90). Roztwór ponownie zagęścić do objętości poniżej 50 cm³, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³ i uzupełnić wodą do kreski. Odmierzyć 20 cm³ roztworu (0,08 g) i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³.

Dodać 10 cm³ roztworu cytrynianu sodowego, 10 cm³ roztworu buforowego (pH roztworu badanego powinno mieć wartość 8). Następnie dodać 0,5 cm³ nadtlenku wodoru, silnie wytrząsnąć i po upływie 3 min uzupełnić roztwór w kolbie wodą do kreski. Po 20 min zmierzyć absorpcję roztworu w kuwecie 2 cm, stosując filtr o maksimum przepuszczalności przy długości fali 420 nm i wodę jako roztwór porównawczy.

6.1.6. **Obliczanie wyniku oznaczania.** Zawartość ceru (X_{ce}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{ce} = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad (7)$$

w którym:

- zawartość ceru odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- odważka próbki odpowiadająca części roztworu pobranej do oznaczania, g.

6.1.7. **Dopuszczalna różnica między wynikami** równoległych oznaczeń — przy zawartości ceru 0,2 ÷ 1,0% — 0,03%,
powyżej 1,0 ÷ 5,0% — 0,10%.

6.2. Metoda miareczkowa

6.2.1. **Zasada metody.** Oddzielenie żelaza przez elektrolizę z katodą rtęciową z roztworu po oddzieleniu kwasu krzemowego. Utlenienie soli cerowych nadsiarczanem amonowym, redukcja jonów cerowych siarczanem żelazawym.

6.2.2. **Aparatura.** Aparat do elektrolizy z katodą rtęciową wg PN-69/H-04201.

6.2.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1 i 3+97.
- b) Azotan srebrowy 0,85-procentowy: 17 g azotanu srebrowego rozpuścić w wodzie i dopełnić wodą do objętości 2000 cm³.
- c) Nadsiarczan amonowy, stały.
- d) Siarczan żelazawo-amonowy, roztwór 0,001N: odważyć 0,392 g siarczanu żelazawo-amonowego do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, rozpuścić w kwasie siarkowym (3+97), dopełniając nim roztwór w kolbie do kreski. Miano tego roztworu nastawić na roztwór soli ceru. Roztwór należy przygotować zgodnie z 6.1.3e). Do trzech kolb stożkowych pojemności 200 ÷ 500 cm³ odmierzyć po 25 cm³ roztworu wzorcowego ceru dodać po 10 cm³ roztworu azotanu srebrowego, ogrzać do wrzenia, dodać 2 g nadsiarczanu amonowego i gotować w ciągu 5 min. Oziębic, dodać jeszcze 1 g nadsiarczanu amonowego, ogrzać ponownie do wrzenia i utrzymywać w tym stanie w ciągu 10 min. Następnie roztwór oziębic do temperatury pokojowej i miareczkować mianowanym roztworem siarczanu żelazawo-amonowego do zmiany barwy roztworu z żółtej na bezbarwną.

Miano roztworu (K_3) wyrażone w gramach ceru na 1 cm³ roztworu siarczanu żelazawo-amonowego obliczyć wg wzoru

$$K_3 = \frac{a}{V} \quad (8)$$

w którym:

- V — objętość roztworu siarczanu żelazawo-amonowego, cm³,
 - a — ilość ceru pobrana do miareczkowania, g.
- Nastawienie miana roztworu siarczanu żelazawo-amonowego przeprowadzić w tym samym dniu co oznaczanie.
- e) Rtęć.

6.2.4. Wykonanie oznaczania. Odmierzyć 50 cm³ (0,2 g) roztworu (po oddzieleniu kwasu krzemowego otrzymanego zgodnie z 4.3) do zlewki pojemności 400 cm³. Dodać 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do pojawienia się pierwszych białych par kwasu siarkowego. Roztwór oziębic, rozcieńczyć do 100 cm³ wodą i umieścić w naczyniu aparatu do elektrolizy z katodą rtęciową, do którego uprzednio należy wlać 25 cm³ rtęci. Elektrolizować około 30 min do całkowitego oddzielenia jonów żelaza i niklu. Po ukończeniu elektrolizy roztwór z aparatu przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, dodać 10 cm³ roztworu azotanu srebrowego, ogrzać do wrzenia, dodać 2 g nadsiarczanu amonowego i gotować w ciągu 5 min. Oziębic, dodać jeszcze 1 g nadsiarczanu amonowego, ogrzać ponownie do wrzenia i utrzymać w tym stanie w ciągu 30 min. Następnie roztwór oziębic do

temperatury pokojowej i miareczkować mianowanym roztworem siarczanu żelazawo-amonowego do zmiany barwy roztworu z żółtej na bezbarwną.

6.2.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość ceru (X_{Ce}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Ce} = \frac{V \cdot K_3}{a} \cdot 100 \quad (9)$$

w którym:

- V — objętość roztworu siarczanu żelazawo-amonowego zużyta do miareczkowania próbki, cm³,
- K_3 — miano roztworu siarczanu żelazawo-amonowego obliczona wg wzoru (8) w gramach ceru na cm³,
- a — odważka próbki pobrana do miareczkowania (0,2 g).

6.2.6. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości ceru
 0,2 ÷ 1,0% — 0,05%,
 powyżej 1,0 ÷ 5,0% — 0,10%,
 powyżej 5,0 ÷ 30,0% — 0,30%.

7. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ŻELAZA

7.1. Metoda miareczkowa

7.1.1. Zasada metody. Redukcja soli żelazowych do żelazawych chlorkiem cynawym, miareczkowanie jonów żelazawych mianowanym roztworem nadmanganianu potasowego.

7.1.2. Odczynniki i roztwory

- a) Chlorek amonowy, stały.
- b) Amoniak (0,91), roztwór 1+100.
- c) Kwas solny (1,18), roztwór 1+1.
- d) Szczawian amonowy, stały, roztwór 1-procentowy.
- e) Kwas azotowy (1,4).
- f) Chlorek cynawy, roztwór 5-procentowy: rozpuścić 5 g chlorku cynawego na gorąco w 50 cm³ kwasu solnego (1,18) i po oziębieniu rozcieńczyć wodą do objętości 100 cm³.
- g) Chlorek rtęciowy, roztwór nasycony.
- h) Odczynnik Reinhardta: 67 g siarczanu manganowego rozpuścić w 500 cm³ wody, dodać 130 cm³ kwasu fosforowego (1,7), 130 cm³ kwasu siarkowego (1,83) i rozcieńczyć wodą do objętości 1000 cm³.
- i) Nadmanganian potasowy, roztwór mianowany 0,1N: odważyć 3,2 g nadmanganianu potasowego, rozpuścić w 1000 cm³ wody na gorąco, gotować w ciągu 5 min. Odstawić w ciemne miejsce na 2 tygodnie. Po upływie tego czasu odsączyć roztwór przez lejek z watą szklaną. Przechowywać w ciemnej butli z doszlifowanym korkiem. Miano roztworu nastawić na roztwór żelaza. Odważyć 1,000 g czystego żelaza do zlewki pojemności 400 cm³, dodać 100 cm³ roztworu kwasu

solnego (1+1) i łagodnie ogrzewać do całkowitego rozpuszczenia. Oziębic, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

1 cm³ tego roztworu zawiera 0,001 g żelaza.

Do nastawienia miana odmierzyć za pomocą biurety określoną objętość roztworu wzorcowego żelaza, taką w której zawartość żelaza odpowiadałaby zawartości w badanej części roztworu, umieścić w kolbie stożkowej pojemności 500 cm³. Odparować do objętości 20 ÷ 30 cm³ i na gorąco zredukować żelazo, dodając kroplami roztworu chlorku cynawego, aż do odbarwienia się roztworu, po czym dodać 2 ÷ 3 krople chlorku cynawego w nadmiarze. Zawartość kolby należy szybko oziębic, rozcieńczyć wodą do objętości 100 cm³, dodać 10 ÷ 15 cm³ roztworu chlorku rtęciowego. Przy prawidłowym przeprowadzeniu redukcji po dodaniu chlorku rtęciowego powinno powstać jedwabiste zmętnienie. Zbyt duży nadmiar chlorku cynawego tworzy obfity biały lub szary osad wydzielonej rtęci. W przypadku wydzielania się takiego osadu, należy próbkę odrzucić. Roztwór po dodaniu chlorku rtęciowego rozcieńczyć wodą do objętości 250 cm³, dodać 30 cm³ roztworu Reinhardta i miareczkować 0,1N roztworem nadmanganianu potasowego do różowego zabarwienia roztworu, utrzymującego się przez 30 s.

Miano roztworu nadmanganianu potasowego K_4 wyrażone w gramach żelaza na cm³ obliczyć wg wzoru

$$K_4 = \frac{V \cdot 0,001}{V_1} \quad (10)$$

w którym:

- V — objętość roztworu wzorcowego żelaza, cm³,
- 0,001 — ilość żelaza w 1 cm³ roztworu wzorcowego żelaza, g,
- V_1 — objętość roztworu nadmanganianu potasowego użyta do miareczkowania roztworu wzorcowego żelaza, cm³.

7.1.3. Wykonanie oznaczania. Z kolby pomiarowej zawierającej roztwór (po oddzieleniu kwasu krzemowego zgodnie z 4.3) odmierzyć 50 cm³ (0,2 g) roztworu, przenieść do zlewki pojemności 250 cm³, rozcieńczyć wodą do objętości 100 cm³, dodać 3 g chlorku amonowego, ogrzać do temperatury 80°C i dodawać kroplami amoniak do wydzielania się osadu wodorotlenków. Pozostawić do opadnięcia osadu, odsączyć przez sączek średniosączący, przemyć kilkakrotnie gorącym roztworem amoniaku (1+100). Osad na sączku rozpuścić w gorącym roztworze kwasu solnego (1+1), przemyć dokładnie wodą, zbierając roztwór w zlewce, w której przeprowadzono wytrącanie.

Ogrzać do temperatury około 80°C, dodać 2÷3 g szczawianu amonowego, doprowadzić pH roztworu za pomocą amoniaku (0,91) do wartości 2. Pozostawić roztwór z osadem w temperaturze około 80°C w ciągu 1 h, a następnie w temperaturze pokojowej przez kilka godzin. Osad odsączyć przez sączek średniosączący, przemyć dokładnie 1-procentowym roztworem szczawianu amonowego i wodą. Przesącz odparować prawie do sucha, dodać kilka cm³ kwasu azotowego (1,4), splukując przy tym ścianki zlewki, odparować prawie do sucha i powtórzyć tę czynność dwukrotnie. Dodać 5 cm³ kwasu solnego (1,18), odparować do sucha, dodać 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), ogrzać do rozpuszczenia soli, rozcieńczyć wodą do objętości około 100 cm³, ogrzać do temperatury 80°C, dodać 2 g chlorku amonowego i amoniaku do wydzielania się osadu. Po opadnięciu osadu odsączyć go, przemyć roztworem amoniaku (1+100), rozpuścić na sączku w gorącym roztworze kwasu solnego (1+1), przemyć gorącą wodą, zbierając roztwór w zlewce w której przeprowadzono wytrącanie. Roztwór przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, odparować do objętości 20÷30 cm³ i na gorąco zredukować żelazo dodając kroplami roztwór chlorku cynawego, aż do odbarwienia się roztworu, po czym dodać 2 ÷ 3 krople chlorku cynawego w nadmiarze. Zawartość kolby należy szybko oziębic, rozcieńczyć wodą do objętości 100 cm³, dodać 10 ÷ 15 cm³ roztworu chlorku rtęciowego. Przy prawidłowym przeprowadzaniu redukcji po dodaniu chlorku rtęciowego powinno powstać jedwabiste zmętnienie. Zbyt duży nadmiar chlorku cynawego tworzy obfity biały lub szary osad wydzielonej rtęci. W przypadku wydzielania się takiego osadu, należy próbę odrzucić. Roztwór po dodaniu chlorku rtęciowego rozcieńczyć wodą do objętości 250 cm³, dodać 30 cm³ roztworu Reinhardta i miareczkować 0,1N roztworem nadmanganianu potasowego do różowego zabarwienia roztworu, utrzymującego się przez 30 s.

7.1.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość żelaza (X_{Fe}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Fe} = \frac{V_2 \cdot K_4}{a} \cdot 100 \quad (11)$$

w którym:

- V_2 — objętość 0,1N roztworu nadmanganianu potasowego użyta do miareczkowania próbki, cm³,
- K_4 — miano roztworu nadmanganianu potasowego obliczona wg wzoru (10) w gramach żelaza na cm³,
- a — odważka próbki pobranej do miareczkowania (0,2 g), g.

7.1.5. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości żelaza do 10⁰/o — 0,10⁰/o,
powyżej 10⁰/o — 0,20⁰/o.

7.2. Metoda kompleksometryczna

7.2.1. Zasada metody. Miareczkowanie jonów żelazowych roztworem wersenianu dwusodowego przy pH = 2, wobec kwasu salicylowego jako wskaźnika.

7.2.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy (1,4).
- Amoniak (0,91), roztwór 1+1.
- Kwas salicylowy, roztwór alkoholowy 2-procentowy.

d) Wersenian dwusodowy, roztwór mianowany 0,025N: rozpuścić 9,31 g wersenianu dwusodowego w wodzie i rozcieńczyć do 1000 cm³ w kolbie pomiarowej. Miano roztworu wersenianu dwusodowego nastawić na roztwór czystego żelaza przygotowanego zgodnie z 7.1.2i). Do nastawienia miana odmierzyć za pomocą biurety taką ilość roztworu żelaza, aby w przybliżeniu odpowiadała zawartości żelaza w badanej części roztworu i przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 cm³. Dodać około 100 cm³ wody, 5 cm³ roztworu kwasu salicylowego i kroplami dodawać roztwór amoniaku do pojawienia się ledwie zauważalnej barwy fioletowej. Doprowadzić pH roztworu do wartości 2 wobec papierka uniwersalnego, dodając ostrożnie kroplami amoniak. Ogrzać roztwór do temperatury 40° i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do przejścia barwy fioletowej w czysto żółtą. Pod koniec miareczkować bardzo wolno, odczekując około 15 s po dodaniu każdej kropli roztworu. Dla upewnienia się o zakończeniu miareczkowania dodać jeszcze kilka kropli roztworu kwasu salicylowego. Miareczkowanie prowadzić w miarę możliwości przy oświetleniu naturalnym.

Miano roztworu wersenianu dwusodowego (K_5) wyrażone w gramach żelaza na cm³ obliczyć wg wzoru

$$K_5 = \frac{V_3 \cdot 0,001}{V_4} \quad (12)$$

w którym:

- objętość roztworu wzorcowego żelaza, cm³,
- 0,001 — ilość żelaza w 1 cm³ roztworu wzorcowego żelaza, g,
- objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do zmiareczkowania roztworu wzorcowego żelaza, cm³.

7.2.3. Wykonanie oznaczenia. Odmierzyć 50 cm³ (0,2 g) roztworu otrzymanego po oddzieleniu kwasu krzemowego zgodnie z 4.3 i przenieść do zlewki pojemności 250 cm³ i dalej postępować wg 7.1.3. Roztwór w kolbie stożkowej pojemności

500 cm³ odparować do objętości około 100 cm³, dodać kilka kropli kwasu azotowego (1,4), 5 cm³ roztworu kwasu salicylowego i kroplami dodawać roztwór amoniaku (1+1) do pojawienia się ledwie zauważalnej barwy fioletowej. Doprowadzić pH roztworu do wartości 2 wobec papierka uniwersalnego, dodając ostrożnie kroplami amoniak. Ogrzać roztwór do temperatury 40°C i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do przejścia barwy fioletowej w czysto żółtą. Pod koniec miareczkować bardzo wolno, odczekując około 15 s po dodaniu każdej kropli roztworu. Dla upewnienia się o zakończeniu miareczkowania dodać jeszcze kilka kropli roztworu kwasu salicylowego. Miareczkowanie prowadzić w miarę możliwości przy oświetleniu naturalnym.

7.2.4. Obliczanie wyniku oznaczenia. Zawartość żelaza (X_{Fe}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Fe} = \frac{V_5 \cdot K_5}{a} \cdot 100 \quad (13)$$

w którym:

- objętość 0,025 m roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do zmiareczkowania próbki, cm³,
- miano roztworu wersenianu dwusodowego wyrażone w gramach żelaza na cm³, obliczone wg wzoru (12),
- odwaga próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

7.2.5. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości żelaza do 10⁰/o — 0,10⁰/o,
powyżej 10⁰/o — 0,20⁰/o.

8. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI GLINU

8.1. Metoda miareczkowa I

8.1.1. Zasada metody. Przeprowadzenie próbek do roztworu przez stopienie próbki z wodorotlenkiem sodowym, oddzielenie kwasu krzemowego, oddzielenie żelaza drogą elektrolizy z katodą rtęciową, zmiareczkowanie jonów glinu mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego w obecności złożonego wskaźnika P.A.N.-1-(2-pirydylo-azo)-2-naftolu i kompleksonianu miedziowego.

8.1.2. Aparatura. Aparat do elektrolizy z katodą rtęciową wg PN-69/H-04201 (2.3).

8.1.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1.
- Amoniak (0,91), roztwór 1+1.
- Kwas azotowy (1,4).
- Kwas salicylowy, roztwór alkoholowy 2-procentowy.
- Octan amonowy, roztwór 20-procentowy.
- Kompleksonian miedziowy. Przygotować roztwory: 2,4971 g siarczanu miedzi rozpuścić w wodzie i dopełnić do 100 cm³ wodą oraz 3,72 g

wersenianu dwusodowego rozpuścić w wodzie i dopełnić w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³ wodą. Roztwory należy razem wymieszać.

g) P.A.N.-1-(2-pirydyloazo)-2-naftol, wskaźnik roztwór 0,1-procentowy alkoholowy.

h) Roztwory wzorcowe glinu.

Roztwór wzorcowy glinu A: odważyć 0,5000 g glinu (99,99⁰/₀), rozpuścić w 50 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ tego roztworu zawiera 0,0005 g glinu.

Roztwór wzorcowy glinu B: odmierzyć 100 cm³ roztworu wzorcowego A, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić wodą i wymieszać.

1 cm³ roztworu wzorcowego glinu B zawiera 0,00005 g glinu.

i) Wersenian dwusodowy, roztwór 0,01M: odważyć 3,722 g wersenianu dwusodowego, rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Miano roztworu wersenianu dwusodowego nastawić na jeden z wzorcowych roztworów glinu, przygotowany zgodnie z 8.1.3h). W tym celu odmierzyć za pomocą biurety do trzech kolb stożkowych pojemności 500 cm³ taką ilość roztworu glinu, aby w przybliżeniu odpowiadała spodziewanej zawartości glinu w badanej części roztworu. Roztwór w kolbie rozcieńczyć wodą do objętości około 200 cm³.

Kwasowość roztworu doprowadzić do pH = 2 za pomocą amoniaku wobec papierka uniwersalnego, dodać 2 ÷ 3 cm³ roztworu kwasu salicylowego. Gdy roztwór zabarwi się na fioletowo (w obecności jonów żelaza), roztwór podgrzać do temperatury 40°C i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego 0,005M, aż do uzyskania zabarwienia żółtego (miareczkować należy wolno, przy ciągłym mieszaniu). Następnie roztwór podgrzać do wrzenia, dodać kroplami octanu amonowego do uzyskania kwasowości roztworu pH = 3, dodać ściśle 3 krople kompleksonianu miedziowego, 4 ÷ 6 kropli roztworu P.A.N. i natychmiast miareczkować na gorąco roztworem wersenianu dwusodowego 0,01M do wystąpienia trwałego, nie znikającego przy podgrzaniu i po dodaniu octanu amonowego, żółtego zabarwienia roztworu. Czynność podgrzewania i dodawania kilku kropel octanu amonowego należy powtarzać.

Miano roztworu wersenianu dwusodowego (K_6) wyrażone w gramach glinu na cm³ obliczyć wg wzoru

$$K_6 = \frac{V \cdot 0,00005}{V_1} \quad (14)$$

w którym:

V — objętość roztworu wzorcowego glinu B, cm³,

0,00005 — ilość glinu w 1 cm³ roztworu wzorcowego glinu B, g.

V_1 — objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do zmiareczkowania roztworu wzorcowego glinu, cm³,

j) Wersenian dwusodowy, roztwór około 0,005M: odmierzyć 50 cm³ roztworu wersenianu dwusodowego 0,01M przygotowanego zgodnie z 8.1.3i), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³ i uzupełnić wodą do kreski.

k) Rtęć.

8.1.4. Wykonanie oznaczania. Z przesączu (po oddzieleniu kwasu krzemowego przygotowanego zgodnie z 4.3) w zależności od zawartości glinu odmierzyć:

0,1 ÷ 0,5% — 100 cm³ (0, 4g) roztworu,

powyżej 0,5 ÷ 2,0% — 50 cm³ (0, 2g) roztworu.

Roztwór umieścić w zlewce pojemności 400 cm³, dodać 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do pojawienia się białych par kwasu siarkowego. Roztwór oziębć, rozcieńczyć wodą do około 80 cm³ i umieścić w naczyniu aparatu do elektrolizy z katodą rtęciową, do którego uprzednio należy wlać około 25 cm³ rtęci. Elektrolizować około 30 min do całkowitego oddzielenia żelaza i niklu. Po ukończonej elektrolizie roztwór przenieść do zlewki pojemności 250 cm³, dodać kilka kropli kwasu azotowego (1,4) i dalej postępować wg 7.1.3. Roztwór w kolbie stożkowej pojemności 500 cm³ odparować, lub rozcieńczyć wodą do objętości 200 cm³. Kwasowość roztworu doprowadzić do pH = 2 za pomocą amoniaku wobec papierka uniwersalnego, dodać 2 ÷ 3 cm³ roztworu kwasu salicylowego. Gdy roztwór zabarwi się na fioletowo (w obecności jonów żelaza), roztwór podgrzać do temperatury 40°C i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego 0,005M, aż do uzyskania zabarwienia żółtego (miareczkować należy wolno, przy ciągłym mieszaniu). Następnie roztwór podgrzać do wrzenia, dodawać kroplami octanu amonowego do uzyskania kwasowości roztworu pH = 3, dodać ściśle 3 krople kompleksonianu miedziowego, 4 ÷ 6 kropli roztworu P.A.N. i natychmiast miareczkować na gorąco roztworem wersenianu dwusodowego 0,01M do wystąpienia trwałego, nie znikającego przy podgrzaniu i po dodaniu octanu amonowego, żółtego zabarwienia roztworu. Czynność podgrzewania i dodawania kilku kropel octanu amonowego należy powtarzać.

8.1.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość glinu (X_{Al}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Al} = \frac{V_2 \cdot K_6}{a} \cdot 100 \quad (15)$$

w którym:

V_2 — objętość 0,01 m roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do zmiareczkowania próbki, cm^3 ,

K_6 — miano roztworu wersenianu dwusodowego wyrażone w gramach glinu na cm^3 obliczone wg wzoru (14),

a — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

8.1.6. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości glinu 0,1 ÷ 0,5% — 0,02%,
powyżej 0,5 ÷ 2,0% — 0,05%.

8.2. Metoda miareczkowa II

8.2.1. Zasada metody. Usunięcie żelaza z roztworu po oddzieleniu kwasu krzemowego przez ekstrakcję z octanem izobutylovym, zmiareczkowanie jonów glinu mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego w obecności złożonego wskaźnika P.A.N. i kompleksonianu miedziowego.

8.2.2. Odczynniki i roztwory

- Amoniak (0,91), roztwór 1+1.
- Kwas solny (1,18), roztwór 1+1.
- Kwas azotowy (1,43).
- Octan izobutylovym.
- Kwas salicylowy, roztwór alkoholowy 2-procentowy.

Pozostałe odczynniki przygotować zgodnie z 8.13e), f), g), h), i), j), łącznie z nastawieniem miana roztworu wersenianu dwusodowego na wzorcowy roztwór glinu.

8.2.3. Wykonanie oznaczania. Z roztworu (po oddzieleniu kwasu krzemowego, przygotowanego zgodnie z 4.3) odmierzyć w zależności od zawartości glinu:

- 0,1 ÷ 0,5% — 100 cm^3 (0,4 g) roztworu,
powyżej 0,5 ÷ 3,0% — 50 cm^3 (0,2 g) roztworu.

Roztwór umieścić w zlewce pojemności 250 cm^3 i dalej postępować wg 7.1.3. Roztwór uzyskany przez rozpuszczenie wodorotlenków żelaza i glinu (po oddzieleniu szczawianu ceru) odparować do sucha, nie prażyć. Oziębic, dodać dokładnie 30 cm^3 stężonego kwasu solnego i 5 cm^3 stężonego kwasu azotowego. Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym, ogrzewać krótko do rozpuszczenia możliwie jak największej ilości soli tak, aby uniknąć przy tym zagęszczenia roztworu. Gorący roztwór przenieść do rozdzielacza odpowiedniej pojemności, dodać 30 cm^3 octanu izobutylovego, splukując nim zlewkę i wytrząsając w ciągu 30 s. Przenieść fazę wodną do następnego rozdzielacza, dodać ponownie 30 cm^3 octanu izobutylovego i wytrząsać około 30 s. Przenieść fazę wodną do kolby stożkowej pojemności 500 cm^3 , rozcieńczyć wodą do objętości około 200 cm^3 i dalej postępować zgodnie z 8.1.4 od momentu doprowadzenia pH roztworu do wartości 2.

8.2.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość glinu (X_{Al}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Al} = \frac{V \cdot K_6}{a} \cdot 100 \quad (16)$$

w którym:

V — objętość 0,01M roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do zmiareczkowania próbki, cm^3 ,

K_6 — miano roztworu wersenianu dwusodowego wyrażone w gramach glinu na cm^3 obliczone wg wzoru (14),

a — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

8.2.5. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości glinu 0,1 ÷ 0,5% — 0,02%,
powyżej 0,5 ÷ 1,0% — 0,05%,
powyżej 1,0 ÷ 3,0% — 0,08%.

8.3. Metoda wagowa

8.3.1. Zasada metody. Związanie żelaza w roztworze po oddzieleniu kwasu krzemowego kwasem tioglikolowym, wydzielenie osadu benzoesu glinu i wyprażenie go do tlenku glinu.

8.3.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,18), roztwór 1+1.
- Amoniak (0,91), roztwór 1+1.
- Chlorek amonowy, stały.
- Kwas octowy, lodowaty.
- Kwas tioglikolowy, roztwór 90-procentowy.
- Benzoesan amonowy, roztwór 10-procentowy. Przyrządzić w sposób następujący:

A — z benzoesu amonowego: 100 g benzoesu amonowego rozpuścić w 1000 cm^3 wody na gorąco i przesączyć,

B — z kwasu benzoesowego: 110 cm^3 amoniaku (0,91) rozcieńczyć do objętości 750 cm^3 wodą, ogrzać roztwór do temperatury 60°C i rozpuścić w nim 68 g kwasu benzoesowego. Po oziębieniu uzupełnić wodą do objętości 1000 cm^3 i przesączyć.

g) Benzoesan amonowy, roztwór do przemysłu: 100 cm^3 10-procentowego roztworu benzoesu amonowego rozcieńczyć wodą do objętości 900 cm^3 , dodać 20 cm^3 kwasu octowego lodowatego i uzupełnić wodą do objętości 1000 cm^3 . Sprawdzić pH roztworu papierkiem wskaźnikowym (4,0 ÷ 4,5).

8.3.3. Wykonanie oznaczania. Z roztworu (po oddzieleniu kwasu krzemowego, przygotowanego zgodnie z 4.3) odmierzyć w zależności od zawartości glinu:

- 1,0 ÷ 2,0% — 200 cm^3 (0,8 g) roztworu,
powyżej 2,0 ÷ 5,0% — 100 cm^3 (0,4 g) roztworu.

Roztwór umieścić w zlewce pojemności 400 cm^3 , rozcieńczyć w miarę potrzeby wodą do objętości około 200 cm^3 , dodać roztworu amoniaku (1+1)

do pojawienia się pierwszego, łatwo zauważalnego zmętnienia, które należy cofnąć dodając kroplami kwas solny (1+1). Następnie dodać, mieszając 2 g chlorku amonowego, 3 cm³ kwasu octowego lodowatego i 25 cm³ kwasu tioglikolowego. Roztwór ogrzać do temperatury 90°C, dodać 30 cm³ roztworu benzoesu amonowego, po czym doprowadzić pH roztworu do wartości 4,0 ÷ 4,5, posługując się roztworem amoniaku (1+1) i roztworem kwasu solnego (1+1) (kontrola uniwersalnym papierkiem wskaźnikowym). Roztwór ogrzać do wrzenia i utrzymywać w tym stanie przez 3 min. Po kilku minutach przesączyć osad przez średni sączek, unikając zbytniego ochłodzenia roztworu. Przebrać osad i zlewkę kilkakrotnie gorącym roztworem benzoesu amonowego do przemywania. Osad wraz z sączkiem przenieść do tej samej zlewki, w której przeprowadzano wytrącanie, dodać 20 cm³ gorącego kwasu solnego (1+1), ogrzać do rozpuszczenia

osadu, rozcieńczyć do objętości 200 cm³ wodą i powtórzyć wytrącanie w sposób analogiczny jak poprzednio. Przemyty osad wraz z sączkiem umieścić w wyprażonym i zważonym tyglu porcelanowym, wysuszyć, spopielić, wyprażyć w temperaturze 1000°C do stałej masy i po ostudzeniu w eksykatorze, zważyć.

8.3.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość glinu (X_{Al}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Al} = \frac{b \cdot 0,5291}{a} \cdot 100 \quad (17)$$

w którym:

- b — masa osadu tlenku glinowego, g,
- 0,5291 — ilość glinu w 1 g tlenku glinowego, g,
- a — odważka próbki, g.

8.3.5. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości glinu
0,5 ÷ 2,0% — 0,05%,
powyżej 2,0 ÷ 5,0% — 0,08%.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Odlewnictwa, Kraków.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-71/4072-01

- a) wprowadzono metodę absorpcji atomowej oznaczania zawartości wapnia,
- b) wprowadzono metodę kompleksometryczną oznaczania żelaza,
- c) wprowadzono metodę oznaczania glinu.

3. Normy związane

PN-73/H-04002 Analiza chemiczna żelazostopów. Pobie-

ranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej

PN-69/H-04201 Analiza chemiczna żelazostopów. Żelazokrzem

BN-76/4071-01 Sferoidyzatory. Stopy żelazowo-krzemowo-magnezowe

4. Autorzy projektu normy — inż. Maria Bławut, mgr inż. Anna Litewka, mgr Teresa Nowak, inż. Edmund Machynia, doc. dr Janina Siekierska, mgr inż. Zygmunt Smoleń — Instytut Odlewnictwa, Kraków.