

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	N O R M A B R A N Ź O W A	BN-82
	Analiza chemiczna półproduktów hutniczych miedzi	0828-08.12
	Oznaczanie zawartości arsenu	
		Grupa katalogowa 0359

1. METODA SPEKTROFOTOMETRYCZNA

1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczanie próbki w kwasach, wydzielenie arsenu wraz z wodorotlenkiem żelazowym i destylacyjne oddzielenie chlorku arsenawego. Spektrofotometryczne oznaczanie arsenu w postaci błękitu arsenomolibdenowego przy długości fali 750 nm.

1.2. Aparatura

a) Spektrofotometr z wyposażeniem dla zakresu widma widzialnego lub fotokolorometr z filtrem o maksimum przepuszczalności w zakresie $740 \div 760$ nm.

b) Aparat do destylacji arsenu z kolbą destylacyjną pojemności 250 cm³.

1.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4).

b) Kwas siarkowy (1,83).

c) Kwas solny (1,18), roztwór 3+2.

d) Kwas fluorowodorowy, roztwór 40-procentowy.

e) Mieszanina utleniająca: 3 części kwasu siarkowego + 2 części kwasu azotowego.

f) Amoniak (0,91) i roztwór 5+100.

g) Nadtlenek wodoru, roztwór 3-procentowy.

h) Bromek potasowy.

i) Siarczan hydrazyny.

j) Mieszanina do zabarwiania: 50 cm³ 1-procentowego roztworu molibdenianu amonowego w 6N roztworze kwasu siarkowego rozcieńczyć wodą do objętości około 150 cm³, dodać 50 cm³ 0,1-procentowego świeżo przygotowanego roztworu siarczanu hydrazyny i uzupełnić wodą do objętości 500 cm³.

k) Roztwory wzorcowe arsenu:

Roztwór A. 0,1320 g trójtlenku arsenu rozpuścić w 5 cm³ 2N roztworu wodorotlenku sodowego, dodać 10 cm³ wody i 10 cm³ 1N roztworu kwasu solnego. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu A zawiera 0,1 mg arsenu.

Roztwór B. 10 cm³ roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu B zawiera 0,01 mg arsenu.

1.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do siedmiu zlewek pojemności 100 cm³ odmierzyć 0; 1,0; 2,0; 4,0;

6,0; 8,0 i 10,0 cm³ roztworu wzorcowego B. Dodać 5 cm³ kwasu azotowego i słabo ogrzewając odparować do sucha. Zlewki przenieść do suszarki i pozostawić przez 1 h w temperaturze 110 °C. Do ochłodzonej pozostałości dodać 20 cm³ mieszaniny do zabarwienia, przykryć zlewki szkiełkami zegarkowymi i ogrzewać na łaźni wodnej o temperaturze około 90 °C przez 10 min. Roztwory po ochłodzeniu przenieść do kolb pomiarowych pojemności 25 cm³, uzupełnić mieszaniną do zabarwiania do kreski i wymieszać. Absorbancję roztworów zmierzyć w kuwetach odpowiedniej grubości przy długości fali 750 nm w odniesieniu do roztworu nie zawierającego arsenu.

1.5. Wykonanie oznaczania

a) W przypadku analizy kamienia miedziowego odważyć 1 g próbki, umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, dodać 15 cm³ kwasu azotowego i ogrzewać około 20 min na azbeście. Dodać 15 cm³ kwasu siarkowego i odparować do gęstych par kwasu siarkowego. W przypadku ciemnej pozostałości utlenić mieszaniną utleniającą. Roztwór ochłodzić, ścianki zlewki opłukać małą ilością wody i ponownie odparować do gęstych par kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu rozcieńczyć wodą do objętości 100 cm³, ogrzewać do temperatury około 70 °C i dodać amoniaku (0,91) do wytrącenia wodorotlenków i 5 cm³ nadmiaru. Po 30 min przesączyć roztwór przez sączek średniej gęstości, a osad na sączku przemyć kilkakrotnie roztworem amoniaku (5+100). Osad wodorotlenków rozpuścić w 25 cm³ roztworu kwasu solnego (3+2). Otrzymany roztwór przenieść za pomocą roztworu kwasu solnego (3+2) do kolby destylacyjnej zawierającej 2 g siarczanu hydrazyny oraz 1 g bromku potasowego. Roztwór w kolbie uzupełnić roztworem kwasu solnego (3+2) do objętości 100 cm³. Oddestylować $\frac{3}{4}$ pierwotnej objętości roztworu do odbieralnika pojemności 150 cm³ zawierającego 10 cm³ roztworu nadtlenku wodoru. Destylat przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. W zależności od zawartości arsenu do oznaczania pobrać współmierną część roztworu (tablica). Do roztworu dodać 5 cm³ kwasu azotowego i słabo ogrzewając odparować do sucha.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych

Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych METALE
dnia 30 czerwca 1982 r. jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1983 r.

(Dz. Norm. i Miar nr 17/1982 poz. 34)

Tablica

Zawartość arsenu %	Objętość współmiernej części roztworu cm ³
od 0,005 do 0,01	50
powyżej 0,01 do 0,025	20
powyżej 0,025 do 0,05	10
powyżej 0,05 do 0,1	5

Pozostałość suszyć w suszarce w temperaturze 110 °C przez 1 h i postępować dalej wg 1.4.

b) W przypadku analizy żuźla, odważyć 1 g próbki, umieścić w parownicy platynowej, dodać 15 cm³ kwasu azotowego i ogrzewać przez 20 min na azbeście. Następnie dodać 15 cm³ kwasu fluorowodorowego i parować do objętości około 10 cm³. Dodać 10 cm³ kwasu siarkowego i odparować do gęstych par kwasu siarkowego. W przypadku ciemnej pozostałości utlenić mieszaniną utleniającą. Dalej postępować wg 1.5a).

1.6. Obliczanie wyników. Zawartość arsenu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

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

w którym:

b — zawartość arsenu odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m — odważka próbki, g.

1.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać wartości podanych w 3.6.

2. METODA ABSORPCJI ATOMOWEJ

2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów azotowego i siarkowego, oddzielenie siarczanu ołowiowego, współstrącenie arsenu wraz z wodorotlenkiem żelazowym, rozpuszczenie osadu w kwasie solnym i pomiar absorpcji atomowej przy fali o długości 193,7 nm z uwzględnieniem kompensacji absorpcji niespecyficznej.

2.2. Aparatura. Spektrometr do absorpcji atomowej ze źródłem promieniowania charakterystycznego dla arsenu (najlepiej — lampa bezelektrodowa, zasilana mikrofalami), wyposażony w lampę deuterową do korekty tła, płomień acetylen — powietrze.

2.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4).

b) Kwas siarkowy (1,83) i roztwór 2+100.

c) Kwas solny (1,18), roztwór 2N.

d) Mieszanina utleniająca: 3 części kwasu siarkowego i 2 części kwasu azotowego.

e) Amoniak (0,91) i roztwór 5+100.

f) Roztwór wzorcowy arsenu: 0,1320 g trójtlenku arsenu rozpuścić w 10 cm³ 2N roztworu wodorotlenku potasowego, rozcieńczyć wodą, zobojętnić 2N roztworem kwasu solnego, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić do kreski 2N roztworem kwasu solnego i wymieszać. 1 cm³ roztworu zawiera 1,0 mg arsenu.

2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do dziewięciu kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ odmierzyć 0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 i 17,5 cm³ wzorcowego roztworu arsenu, uzupełnić do kreski 2N roztworem kwasu solnego i wymieszać. Zmierzyć absorpcję atomową arsenu równoległe z roztworami badanymi.

2.5. Wykonanie oznaczania. 1 g próbki umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, dodać 15 cm³ kwasu azotowego i ogrzewać około 20 min na azbeście. Dodać 15 cm³ kwasu siarkowego i odparować do gęstych par kwasu siarkowego. W przypadku ciemnej pozostałości utlenić mieszaniną utleniającą. Roztwór ochłodzić, ścianki zlewki opłukać małą ilością wody i ponownie odparować do gęstych par kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu rozcieńczyć wodą do objętości około 100 cm³, ogrzać do rozpuszczenia soli, ochłodzić, odsączyć osad siarczanu ołowiowego i przemyć kilkakrotnie roztworem kwasu siarkowego (2+100). Przesączyć ogrzać do temperatury około 70 °C i dodać amoniaku do wytrącenia osadu wodorotlenków i 5 cm³ nadmiaru. Po 30 min przesączyć roztwór przez sączek średniej gęstości, a osad na sączku przemyć kilkakrotnie roztworem amoniaku (5+100). Osad z sączka spłukać gorącym roztworem kwasu solnego do zlewki, w której przeprowadzono strącanie i rozpuścić bez ogrzewania. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić do kreski roztworem kwasu solnego i wymieszać. Zmierzyć absorpcję atomową arsenu równoległe z odpowiednimi roztworami wzorcowymi w układzie z korektorem absorpcji niespecyficznej.

2.6. Obliczanie wyników. Zawartość arsenu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{a \cdot V}{m} \cdot 100$$

w którym:

a — zawartość arsenu odczytana z krzywej wzorcowej, g/cm³,

V — objętość roztworu próbki przygotowanej do pomiaru absorpcji, cm³,

m — odważka próbki, g.

2.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać wartości podanych w 3.6.

3. METODA POTENCJOMETRYCZNA

3.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów azotowego i siarkowego, oddzielenie siarczanu ołowiowego, współstrącenie arsenu wraz z wodorotlenkiem żelazowym, destylacyjne oddzielenie chlorku arsenowego i potencjometryczne miareczkowanie arsenu bromianem potasowym

3.2. Aparatura

a) Urządzenie do potencjometrycznego miareczkowania z elektrodą platynową i kalomelową.

b) Aparat do destylacji arsenu z kolbą destylacyjną pojemności 250 cm³.

3.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy (1,4).
- b) Kwas siarkowy (1,83) i roztwór 2+100.
- c) Kwas solny (1,18), roztwór 3+2.
- d) Mieszanina utleniająca: 3 części kwasu siarkowego + 2 części kwasu azotowego.
- e) Amoniak (0,91) i roztwór 5+100.
- f) Siarczan hydrazyny.
- g) Bromek potasowy.
- h) Bromian potasowy, roztwór 0,05N: 1,392 g bromianu potasowego, wysuszonego w temperaturze 180 °C rozpuścić w małej ilości wody, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ tego roztworu odpowiada 0,001873 g arsenu.

3.4. Wykonanie oznaczania. 1 g próbki umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, dodać 15 cm³ kwasu azotowego i ogrzewać około 20 min na azbeście. Dodać 15 cm³ kwasu siarkowego i odparować do gęstych par kwasu siarkowego. W przypadku ciemnej pozostałości utlenić mieszaniną utleniającą. Roztwór ochłodzić, ścianki zlewki opłukać małą ilością wody i ponownie odparować do gęstych par kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu rozcieńczyć wodą do objętości około 100 cm³, ogrzać do rozpuszczenia soli, ochłodzić, odsączyć osad siarczanu ołowiawego i przemyć kilkakrotnie roztworem kwasu siarkowego (2+100). Przesącz ogrzać do temperatury około 70 °C i dodać amoniaku do wytrącenia osadu wodorotlenków i 5 cm³ nadmiaru. Po 30 min przesączyć roztwór przez sączek średniej gęstości, a osad na sączku przemyć kilkakrotnie roztworem amoniaku (5+100). Osad wodorotlenków roz-

puścić w 25 cm³ roztworu kwasu solnego (3+2). Otrzymany roztwór przenieść za pomocą roztworu kwasu solnego (3+2) do kolby destylacyjnej zawierającej 2 g siarczanu hydrazyny oraz 1 g bromku potasowego. Roztwór w kolbie uzupełnić roztworem kwasu solnego (3+2) do objętości 100 cm³. Oddestylować $\frac{3}{4}$ pierwotnej objętości roztworu do odbieralnika pojemności 150 cm³ zawierającego 15 cm³ wody. Destylat przenieść do zlewki pojemności 400 cm³, rozcieńczyć wodą do objętości 250 cm³, ogrzać do temperatury 50 ÷ 60 °C i miareczkować potencjometrycznie roztworem bromianu potasowego do skoku potencjału.

3.5. Obliczanie wyników. Zawartość arsenu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K}{m} \cdot 100$$

V — objętość roztworu bromianu potasowego użytego do miareczkowania roztworu próbki, cm³,

K — miano roztworu bromianu potasowego wyrażone w gramach arsenu na 1 cm³ roztworu,

m — odważka próbki, g.

3.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń przy zawartości arsenu:

- od 0,005 do 0,010 % — 0,001 %,
- powyżej 0,010 do 0,025 % — 0,002 %,
- powyżej 0,025 do 0,050 % — 0,004 %,
- powyżej 0,050 do 0,1 % — 0,006 %,
- powyżej 0,5 do 1,0 % — 0,03 %,
- powyżej 1,0 do 1,5 % — 0,05 %.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

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

2. Autor projektu normy — mgr inż. Maria Małusecka — Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.