

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-90
	Analiza chemiczna półproduktów hutniczych miedzi	0828-08/14
	Oznaczanie zawartości fluoru	Grupa katalogowa 0359

1. METODA EKSTRAKCYJNO-SPEKTROFOTOMETRYCZNA

1.1. Zasada oznaczania — alkaliczne stopienie próbki, destylacyjne oddzielenie fluoru, utworzenie potrójnego kompleksu z alizarynokompleksonem i lantanem oraz jego ekstrakcja mieszaniną chloroformu z izobutanolem (1+2) w obecności dwufenyloguanidyny i fotometryczny pomiar absorpcji roztworu przy długości fali 574 nm.

1.2. Odczynniki i roztwory

a) Nadtlenek sodowy Na_2O_2 .
 b) Kwas siarkowy (1,83), roztwór 3+1.
 c) Siarczan srebrowy Ag_2SO_4 .
 d) Roztwór buforowy o $\text{pH} = 4,5$: 60 g octanu sodowego ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) rozpuścić w 300 cm^3 wody, dodać 115 cm^3 lodowatego kwasu octowego, przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

e) Azotan lantanu, roztwór o $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$: 0,7231 g azotanu lantanu rozpuścić w 50 cm^3 wody, przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

f) Alizarynokomplekson (AK) o masie cząsteczkowej 385,533 (kwas 3-aminoalizaryno — *N,N* — dioctowy), roztwór o $c(\text{C}_{19}\text{H}_5\text{NO}_8) = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$: 0,6435 g ($\text{C}_{19}\text{H}_5\text{NO}_8$) rozpuścić w 50 cm^3 wody i 1 cm^3 roztworu amoniaku (1+3), dodać 1 cm^3 roztworu kwasu octowego lodowatego (1+3), przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

g) Odczynnik (AK-La): do kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3 wprowadzić kolejno: 112 cm^3 acetonu, 21 cm^3 roztworu buforowego o $\text{pH} = 4,5$, 5 cm^3 roztworu alizarynokompleksonu, 5 cm^3 roztworu azotanu lantanu, mieszając roztwór po dodaniu każdego odczynnika. Następnie uzupełnić kolbę wodą do kreski i wymieszać.

Roztwór przechowywany w butelce polietylenowej w ciemnym miejscu jest trwały 5 dni.

h) Dwufenyloguanidyna (DFG), roztwór 0,05% (*m/V*): 0,05 g DFG rozpuścić w 15 cm^3 wody, do-

dać 4,5 cm^3 roztworu kwasu solnego o $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/dm}^3$. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

i) Kwas solny (1,18), roztwór o $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$.

j) Mieszanina do ekstrakcji: zmieszać chloroform i alkohol izobutylový w stosunku 1+2.

k) Bezwodny siarczan sodowy (Na_2SO_4).

l) Wodorotlenek sodowy, roztwór 8% (*m/V*).

m) Fenoloftaleina 0,1% (*m/V*), roztwór alkoholowy.

n) Wzorcowe roztwory fluoru:

Roztwór A. 0,221 g fluorku sodowego uprzednio wyprażonego w tyglu platynowym o temperaturze 400°C w ciągu 1 h, rozpuścić w 100 cm^3 wody. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm^3 roztworu A zawiera 0,1 mg fluoru.

Roztwór B. 10 cm^3 roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm^3 roztworu B zawiera 0,001 mg fluoru.

Roztwór B należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

1.3. Aparatura

a) Aparat do destylacji fluoru.

b) Spektrofotometr z wyposażeniem dla zakresu widma widzialnego lub fotokolorymetr z filtrem o maksimum przepuszczalności w zakresie 550 ÷ 600 nm.

1.4. Wykonanie oznaczania

1.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do pięciu rozdzielaczy pojemności 100 cm^3 odmierzyć: 0, 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 cm^3 roztworu wzorcowego B i po 8 cm^3 roztworu (AK-La), mieszając po dodaniu każdego odczynnika. Następnie dodać wody do objętości 30 cm^3 i wymieszać. Po upływie 10 min dodać 10 cm^3 mieszaniny do ekstrakcji i wytrząsać przez 2 min. Po rozdzieleniu się faz, warstwę organiczną zlać do suchych zlewek pojemności 25 cm^3 zawierających po około 1 g bezwodnego siarczanu sodowego, zamieszać. Zmierzyć absorpcję roztworów przy długości fali 574 nm w odniesieniu do roztworu nie zawierającego fluoru.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych
 Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metali Nieżelaznych dnia 19 października 1990 r.
 jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1991 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 1/1991, poz. 3)

1.4.2. Przebieg analizy. 0,5 g próbki umieścić w tyglu niklowym zawierającym 3 g nadtlenku sodowego, wymieszać i stapać przez $10 \div 15$ min w temperaturze 600°C . Po ochłodzeniu stop wyługować w małej ilości gorącej wody, zobojętnić roztworem kwasu siarkowego, przenieść do kolby destylacyjnej, dodać 0,25 g siarczanu srebrowego i tyle kwasu siarkowego (1,83), aby jego objętość w stosunku do objętości zobojętnionej próbki była (3:1). Prowadzić destylację z parą wodną o temperaturze $140 \div 160^\circ\text{C}$. Jako odbieralnik stosować zlewkę polietylenową pojemności 250 cm^3 zawierającą kilka kropel roztworu wodorotlenku sodowego i roztworu fenoloftaleiny.

W przypadku odbarwienia się roztworu w odbieralniku, należy dodać kilka kropli roztworu wodorotlenku sodowego. Destylat przenieść do polietylenowej kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. W zależności od przewidywanej zawartości fluoru odebrać część destylatu wg tabl. 1 do rozdzielacza pojemności 100 cm^3 . Dodać 2 krople fenoloftaleiny i kilka kropli kwasu solnego o $c(\text{HCl}) = 0,1\text{ mol/dm}^3$ do odbarwienia fenoloftaleiny. Dalej postępować wg 1.4.1. Równoległe wykonać ślepią próbę.

Tablica 1

Zawartość fluoru %	Objętość destylatu cm^3
od 0,005 do 0,01	20
powyżej 0,01 do 0,02	10
powyżej 0,02 do 0,05	5
powyżej 0,05 do 0,2	2

1.5. Obliczanie wyników. Zawartość fluoru (X) obliczyć, w procentach, wg wzoru

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

m_1 — zawartość fluoru odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m — odważka próbki odpowiadająca odebranej części roztworu, g.

1.6. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości fluoru:

od 0,005 do 0,01% — 0,0008%,
 powyżej 0,01 do 0,02% — 0,004%,
 powyżej 0,02 do 0,05% — 0,006%,
 powyżej 0,05 do 0,1% — 0,010%.

2. METODA SPEKTROFOTOMETRYCZNA

2.1. Zasada oznaczania — alkaliczne stopienie próbki, destylacyjne oddzielenie fluoru i spektrofotometryczne oznaczanie w postaci potrójnego kompleksu z alizarynokompleksonem i cerem III w 20-procentowym roztworze acetonowym przy długości fali 617 nm.

2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,18), roztwór o $c(\text{HCl}) = 0,1\text{ mol/dm}^3$.

b) Aceton (0,91).

c) Roztwór buforowy o $\text{pH} = 4$: 60 g octanu sodowego ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) rozpuścić w 500 cm^3 wody i doprowadzić roztwór do $\text{pH} = 4,0$ za pomocą kwasu octowego. Roztwór przelać do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

d) Azotan cerawy, roztwór o $c[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1,67 \cdot 10^{-2}\text{ mol/dm}^3$: 0,7252 g azotanu cerawego rozpuścić w 50 cm^3 wody, przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

e) Alizarynokomplekson wg 1.2f).

f) Odczynnik barwiący (AK-Ce): do kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3 wprowadzić 50 cm^3 wody, 20 cm^3 roztworu buforowego, 15 cm^3 roztworu alizarynokompleksonu, 15 cm^3 roztworu azotanu cerawego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

g) Wzorcowe roztwory fluoru:

Roztwór A — wg 1.2n).

Roztwór B. 50 cm^3 roztworu wzorcowego A fluoru przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm^3 roztworu B zawiera 0,005 mg fluoru.

2.3. Aparatura — wg 1.3.

2.4. Wykonanie oznaczania

2.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do sześciu kolb pomiarowych pojemności 50 cm^3 zawierających po 10 cm^3 wody odmierzyć: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; $5,0\text{ cm}^3$ roztworu wzorcowego B, dodać po 5 cm^3 odczynnika barwiącego, po 10 cm^3 acetonu, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Po 20 min zmierzyć absorpcję roztworów w kuetach 1 cm przy długości fali 617 nm w odniesieniu do roztworu nie zawierającego fluoru.

2.4.2. Przebieg analizy. Odważyć 0,25 g próbki i postępować wg 1.4.2 do momentu otrzymania 250 cm^3 destylatu. W zależności od przewidywanej zawartości fluoru odmierzyć część destylatu zgodnie z tabl. 2 do kolby pomiarowej pojemności 50 cm^3 . Dodać kroplę roztworu kwasu solnego do odbarwienia fenoloftaleiny i dalej postępować wg 2.4.1. Równoległe wykonać ślepią próbę.

Tablica 2

Zawartość fluoru %	Objętość destylatu cm^3
od 0,02 do 0,1	25
powyżej 0,1 do 0,25	10
powyżej 0,25 do 0,5	5
powyżej 0,5 do 1,25	2

2.5. Obliczanie wyników. Zawartość fluoru (X) obliczyć, w procentach, wg wzoru

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

m_1 — zawartość fluoru odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m — odważka próbki odpowiadająca odebranej części roztworu, g.

2.6. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości fluoru:

- od 0,02 do 0,1% — 0,008%,
- powyżej 0,1 do 0,5% — 0,02%,
- powyżej 0,5 do 1,0% — 0,06%.

2. METODA POTENCJOMETRYCZNA

3.1. Zasada oznaczania — alkaliczne stopienie próbki, destylacyjne oddzielenie fluoru i pomiar jego stężenia w roztworze o pH = 6,0 fluorkową elektrodą jonoselektywną.

3.2. Odczynniki i roztwory

a) Bufor cytrynianowy o pH = 6,0: rozpuścić 294 g dwuwodnego cytrynianu sodowego i 20 g azotanu potasowego w 500 cm³ wody i doprowadzić roztwór do pH = 6,0 za pomocą kwasu solnego (1,18). Roztwór przelać do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

b) Wzorcowy roztwór fluoru: 0,221 g fluorku sodowego, uprzednio wyprażonego w tyglu platynowym w temperaturze 400°C w ciągu 1 h rozpuścić w 100 cm³ wody. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu zawiera 0,1 mg fluoru.

3.3. Aparatura

- a) Aparat do destylacji fluoru.
- b) Jonometr lub pehametr.
- c) Jonoselektywna elektroda fluorkowa.
- d) Elektroda odniesienia: nasycona elektroda kalomelowa.
- e) Mieszadło magnetyczne.

3.4. Wykonanie oznaczania

3.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do czterech kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ odmierzyć: 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 cm³ roztworu wzorcowego fluoru, dodać po 5 cm³ roztworu buforowego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwory przelać do suchych zlewek teflonowych pojemności 150 cm³. Następnie zanurzyć

elektrody fluorkową i odniesienia w kolejnych roztworach wzorcowych, mieszając roztwór za pomocą mieszadła magnetycznego 3 min, po czym odczytać wartość potencjału. Po każdym pomiarze elektrody opłukać wodą i osuszyć bibułą do sączenia. Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów wykreślić krzywą wzorcową na papierze półlogarytmicznym, odkładając na osi logarytmicznej wartości stężenia fluoru (mg), na osi arytmetycznej — odpowiadające im wartości potencjału (mV).

Elektrody i pehametr przygotować do pomiaru, zgodnie z instrukcją podaną przez producenta.

Krzywą wzorcową sporządzić przed każdą serią pomiarów.

3.4.2. Przebieg analizy. Odważyć 0,25 g próbki i postępować dalej jak podano w p. 1.4.2, do momentu uzyskania 250 cm³ destylatu. Następnie do kolbki pomiarowej pojemności 100 cm³ odmierzyć 10 cm³ destylatu, dodać 5 cm³ buforu cytrynianowego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór przenieść do zlewki teflonowej pojemności 150 cm³, zanurzyć elektrody fluorkową i odniesienia, i mieszać roztwór za pomocą mieszadła magnetycznego 3 min, po czym odczytać wartość potencjału. Zawartość fluoru w mg odczytać z krzywej wzorcowej.

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

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (3)$$

w którym:

- m_1 — zawartość fluoru odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- m — odważka próbki odpowiadająca odebranej części roztworu, g.

3.6. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości fluoru:

- od 1 do 5% — 0,2%,
- powyżej 5 do 10% — 0,4%.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

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

2. Autor projektu normy: mgr inż. Henryka Matusiak — Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.