

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	N O R M A B R A N Ź O W A	BN-87
	Analiza chemiczna miedzi Oznaczanie zawartości kobaltu	0828-10/02
		Grupa katalogowa 0359

1. METODA ABSORPCJI ATOMOWEJ W KUWECIE GRAFITOWEJ

1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym, elektrolityczne oddzielenie miedzi, odparowanie elektrolitu do sucha, rozpuszczenie pozostałości w kwasie solnym, wprowadzenie części roztworu do kuwety grafitowej i przeprowadzenie cyklu pomiarowego według ułożonego programu przy długości fali 240,7 nm.

1.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy (1,4) i roztwór 1+1.
- b) Kwas solny (1,18) i roztwory 1+1, $c = 1 \text{ mol/dm}^3$ i $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$.
- c) Miedź, roztwór 10% (m/V): 5 g miedzi katodowej o zawartości kobaltu poniżej 0,00001% umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, dodać 50 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1) i odparować do sucha. Po ochłodzeniu dodać 5 cm³ kwasu solnego (1,18), odparować do gęstości syropu, dodać 5 cm³ roztworu kwasu solnego o $c = 1 \text{ mol/dm}^3$ i ogrzać do rozpuszczenia soli. Przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.
- d) Roztwory miedzi do sprawdzania skali wzorców: 0,393 g siarczanu miedziowego (CuSO₄ · 5H₂O) rozpuścić w 50 cm³ wody, dodać 1 cm³ kwasu siarkowego (1,83), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu zawiera 1 mg miedzi. Do czterech kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ odmierzyć: 1,0; 2,0; 5,0 i 8,0 cm³ otrzymanego roztworu, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.
- e) Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy, roztwór 1% (m/V).
- f) Wzorcowe roztwory kobaltu

Roztwór A. 1,000 g kobaltu rozpuścić w 30 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), wygotować tlenki azotu, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu A zawiera 1 mg kobaltu.

Roztwór B. 10 cm³ roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, dodać 15 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu B zawiera 0,01 mg kobaltu.

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

1 cm³ roztworu C zawiera 0,001 mg kobaltu.

Roztwór należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

1.3. Aparatura

- a) Spektrometr do absorpcji atomowej wyposażony w korektor tła, ze źródłem promieniowania charakterystycznego dla kobaltu.
- b) Piec grafitowy z programatorem.
- c) Rejestrator.
- d) Mikropipeta pojemności 20 μl.
- e) Elektrolizer i mieszadełko magnetyczne zatopione w masie plastikowej, sprawdzone na zawartość kobaltu.

1.4. Wykonanie oznaczania

1.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do pięciu kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ odmierzyć: 0; 2,0; 5,0; 10,0 i 20,0 cm³ roztworu wzorcowego C. Do każdej kolby dodać po 10 cm³ roztworu kwasu solnego o $c = 1 \text{ mol/dm}^3$ i 1 cm³ 10% roztworu miedzi. Uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Wprowadzać kolejno po 20 μl roztworu do kuwety grafitowej i rejestrować wysokość pików kobaltu wg następującego programu pomiarowego:

długość fali: 240,7 nm,

szerokość szczeliny spektralnej: 0,7 nm,

etap I suszenie: temperatura 110°C, czas 20 s,

etap II spopielenie: temperatura 1000°C, czas 10 s,

etap III atomizacja: temperatura 2700°C, czas 15 s, przepływ argonu 20 cm³/min,

etap IV wypalanie: temperatura 2800°C, czas 2 s.

Dla każdego wzorca należy wykonać dwukrotnie cały cykl pomiarowy. Sporządzić krzywą wzorcową odkładając na osi odciętych stężenia kobaltu w μg/cm³, a na osi rzędnych odpowiadające im wysokości pików.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metali Nieżelaznych dnia 30 grudnia 1987 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1988 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 3/1988, poz. 6)

1.4.2. Przebieg analizy. Odważkę 5 g próbki umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, dodać 30 cm³ kwasu azotowego i odparować do gęstości syropu. Następnie dodać 15 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), z którego wygotowano tlenki azotu (około 15 min), zagotować i rozcieńczyć wodą do objętości 150 cm³. Wydzielić miedź elektrolitycznie przy natężeniu prądu $1 \div 2$ A i napięciu $2 \div 3$ V. W celu lepszego wydzielania się miedzi dodać $2 \div 3$ krople kwasu solnego. Pod koniec elektrolizy należy kontrolować zawartość miedzi w elektrolicie, która powinna wynosić $1 \div 10$ mg. W tym celu należy nanieść na bibułę 1 kroplę roztworu karbaminianu sodowego i 1 kroplę elektrolitu. Powstałą żółtobrazową plamkę karbaminianu miedziowego porównać ze skalą wzorców wykonaną w następujący sposób: na cztery kwadraciki bibuły o powierzchni 2 cm² nanieść po jednej kropli roztworu karbaminianu i po jednej kropli roztworów miedzi wg 1.2 d). Zabarwienie plamki elektrolitu powinno leżeć w zakresie otrzymanej skali. Po zakończonej elektrolizie elektrolit odparować do sucha i wyprażyć do całkowitego usunięcia soli amonowych. Osad zwilżyć kilkoma kroplami kwasu solnego i ponownie wyprażyć na gorącej płytce. Pozostałość rozpuścić w 1 cm³ roztworu kwasu solnego o $c = 1$ mol/dm³, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 10 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

W zależności od zawartości kobaltu pobrać część roztworu do kolby pomiarowej wg tabl. 1, uzupełnić roztworem kwasu solnego o $c = 0,1$ mol/dm³ do kreski i wymieszać.

Wprowadzić 20 µl roztworu do kuwety grafitowej i rejestrować wysokość pików kobaltu wg ww. programu.

Tablica 1

Zawartość kobaltu %	Objętość roztworu pobrana do analizy cm ³	Pojemność kolby pomiarowej cm ³
od 0,000005 do 0,00004	całość	
powyżej 0,00004 do 0,0002	1	5
powyżej 0,0002 do 0,0004	1	10

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

$$X = \frac{(c - c_1) \cdot V}{m} \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

c — stężenie kobaltu w roztworze badanej próbki odczytane z krzywej wzorcowej, g/cm³,

c_1 — stężenie kobaltu w roztworze ślepej próby, odczytane z krzywej wzorcowej, g/cm³,

V — objętość roztworu próbki przygotowanego do pomiaru, cm³,

m — odważka próbki odpowiadająca pobranej objętości roztworu, g.

1.6. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać wartości podanych w 2.6.

2. METODA

EKSTRAKCYJNO-SPEKTROFOTOMETRYCZNA

2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów azotowego i siarkowego, elektrolityczne oddzielenie miedzi, odparowanie elektrolitu do sucha, rozkład powstałego siarczanu amonowego w temperaturze około 400°C i ekstrakcyjno-spektrofotometryczne oznaczanie kobaltu w postaci kompleksu z 2-nitrozo-1-naftolem w chloroformie przy pH = 3,5, w obecności jodku potasowego maskującego pozostałą miedź oraz tiosiarczanu sodowego wiążącego wydzielający się jod, przy długości fali 365 lub 530 nm.

2.2. Odczynniki i roztwory

a) Mieszanina kwasów: 300 cm³ kwasu siarkowego (1,83) wlać do 700 cm³ wody zawierającej 210 cm³ kwasu azotowego (1,4).

b) Kwas solny (1,18), roztwór 1+1 i o $c = 2$ mol/dm³.

c) Wodorotlenek sodowy, roztwór o $c = 2$ mol/dm³.

d) Amoniak (0,91), roztwory: 1+4 i 1+99.

e) Jodek potasowy.

f) Tiosiarczan sodowy, roztwór 10%(m/V), świeżo przygotowany.

g) Cytrynian sodowy, roztwór 10%(m/V).

h) 2-nitrozo-1-naftol, roztwór 0,4%(m/V) w 80%(V/V) w kwasie octowym, świeżo przygotowany.

Oczyszczanie odczynnika: około 5 g odczynnika handlowego rozpuścić w 600 cm³ gorącej wody i podgrzewać do rozpuszczenia, przesączyć gorący roztwór przez sączek średniej gęstości i odstawić na 24 h. Odsączyć wydzielony osad przez sączek średniej gęstości i wysuszyć w suszarce w temperaturze 105°C. Oczyszczony odczynnik przechowywać w ciemności.

i) Roztwory miedzi, wg 1.2 d).

j) Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy, roztwór 1%(m/V).

k) Bezwodny siarczan sodowy, Na₂SO₄.

l) Chloroform.

m) Woda podwójnie destylowana w aparaturze kwarcowej.

n) Wzorcowe roztwory kobaltu:

Roztwór A. 0,1000 g kobaltu umieścić w zlewce pojemności 150 cm³, dodać 10 cm³ kwasu azotowego i rozpuszczać na gorąco. Odparować roztwór do wilgotnej pozostałości, do oziębionej pozostałości dodać 10 cm³ kwasu solnego i ponownie odparować do wilgotnej pozostałości, powtarzając te czynności dwukrotnie. Dodać 10 cm³ kwasu solnego, 300 cm³ wody, przelać roztwór do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, oziębować roztwór, rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu A zawiera 0,1 mg kobaltu.

Roztwór B (świeżo przygotowany). 5 cm³ roztworu A umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 500 cm³, dodać 5 cm³ kwasu solnego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu B zawiera 0,001 mg kobaltu.

2.3. Aparatura

a) Spektrofotometr z wyposażeniem dla zakresu widma widzialnego lub fotokolorymetr z filtrem o maksimum przepuszczalności w zakresie $360 \div 380$ nm i $520 \div 540$ nm.

b) Pehametr.

c) Elektrolizer i mieszadełko magnetyczne zatopione w masie plastikowej, sprawdzone na zawartość kobaltu.

2.4. Wykonanie oznaczania

2.4.1. Przygotowanie krzywych wzorcowych

a) Dla zawartości $0,00001 \div 0,00004\%$ kobaltu. Do pięciu zlewek pojemności 100 cm^3 , w których zaznaczono kreską objętość 50 cm^3 odmierzyć $0,0$; $0,5$; $1,0$; $1,5$ i $2,0 \text{ cm}^3$ roztworu wzorcowego B. Dodać po 10 cm^3 roztworu cytrynianu sodowego, doprowadzić roztwory do $\text{pH} = 4,5$ roztworem kwasu solnego (1+1), dodać z mikrobiurety po 2 cm^3 roztworu 2-nitrozo-1-naftolu, rozcieńczyć wodą do kreski, zamieszać i odstawić na $0,5$ h. Przełączyć roztwory do rozdzielaczy pojemności 100 cm^3 , dodać po 4 cm^3 chloroformu i wytrząsać przez 1 min. Po $3 \div 5$ min (rozdzielanie faz) spuścić dolne fazy organiczne do drugich rozdzielaczy pojemności 100 cm^3 . Do faz wodnych dodać drugą porcję 4 cm^3 chloroformu, wytrząsać 1 min i fazy organiczne dołączyć do uprzednio otrzymanych. Do faz wodnych dodać po $0,5 \text{ cm}^3$ chloroformu, $3 \div 4$ razy przechylić rozdzielaczem i dolne fazy organiczne dołączyć do poprzednich, a fazy wodne odrzucić. Połączone fazy organiczne przemywać 10 cm^3 roztworu kwasu solnego o $c = 2 \text{ mol/dm}^3$ w ciągu 30 s. Fazy organiczne spuścić do trzecich rozdzielaczy, przemyć fazy wodne $0,5 \text{ cm}^3$ chloroformu, który należy dołączyć do ekstraktu, a fazy wodne odrzucić. Z otrzymanych ekstraktów wymyć nadmiar odczynnika 10 cm^3 roztworu wodorotlenku sodowego, wytrząsać w ciągu 1 min i powtórzyć tę czynność dwukrotnie.

Przemyte fazy organiczne spuścić do suchych zlewek pojemności 25 cm^3 , zawierających po $0,1$ g bezwodnego siarczanu sodowego. Osuszone fazy organiczne przełączyć do suchych kolb pomiarowych pojemności 10 cm^3 . Do faz wodnych dodać po $1 \div 2 \text{ cm}^3$ chloroformu i wytrząsać przez 30 s. Dolne fazy organiczne osuszyć w zlewkach zawierających bezwodny siarczan sodowy, dołączyć do odpowiednich kolb pomiarowych pojemności 10 cm^3 , uzupełnić chloroformem do kreski, wymieszać i wykonać pomiar absorpcji roztworów przy długości fali 365 nm, w odniesieniu do roztworu nie zawierającego kobaltu.

b) Dla zawartości powyżej $0,00004$ do $0,0005\%$ kobaltu. Do sześciu zlewek pojemności 100 cm^3 , w których zaznaczono kreską objętość 50 cm^3 , odmierzyć $0,0$; $2,0$; $4,0$; $6,0$; $8,0$ i $10,0 \text{ cm}^3$ roztworu wzorcowego B. Dodać po 10 cm^3 roztworu cytrynianu sodowego, doprowadzić roztwory do $\text{pH} = 4,5$ i dalej postępować wg poz. a) wykonując pomiar absorpcji roztworów przy długości fali 530 nm.

2.4.2. Przebieg analizy. W zależności od zawartości kobaltu odważyć próbkę wg tabl. 2 umieścić w wysokiej zlewce pojemności 150 cm^3 , nakryć zlewkę szkiełkiem

zegarkowym, dodać odpowiednią objętość mieszaniny kwasów i rozpuszczać na gorąco.

Roztwór uzupełnić wodą do objętości 120 cm^3 , gotować 20 min i oziębnić. Wykonać równoległe ślepe próby.

Tablica 2

Zawartość kobaltu %	Odważka g	Objętość miesza- niny kwasów cm^3
od $0,00001$ do $0,00004$	5	45
powyżej $0,00004$ do $0,0002$	5	45
powyżej $0,0002$ do $0,0004$	2	18

Umieścić w zlewce mieszadełko magnetyczne, nakryć zlewkę dwoma połówkami szkiełka zegarkowego i wydzielić miedź elektrolitycznie przy natężeniu $1 \div 2$ A i napięciu $2 \div 3$ V, pozostawiając w elektrolicie około 5 mg miedzi. Zawartość miedzi w elektrolicie kontrolować jakościowo przez naniesienie 1 kropli elektrolitu na kwadracik bibuły o powierzchni około 4 cm^2 , nasycony 1 kroplą roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Powstałą plamkę żółto-brązową pochodzącą od kompleksu karbaminianu miedziowego porównać ze skalą wzorców przygotowaną przez naniesienie na 6 kwadracikach bibuły o powierzchni około 4 cm^2 nasyconych 1 kroplą roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i 1 kroplą roztworów miedzi wg 1.2 d). Odparować elektrolit do objętości 30 cm^3 , przełączyć do zlewki pojemności 100 cm^3 , w której zaznaczono kreską objętość 50 cm^3 . Zlewkę przemyć $3 \div 5 \text{ cm}^3$ wody i odparować roztwór do sucha.

Resztki soli amonowej rozłożyć ogrzewając do temperatury 400°C . Do suchej, oziębionej pozostałości dodać 1 cm^3 roztworu kwasu solnego o $c = 2 \text{ mol/dm}^3$, opłukać ścianki zlewki $5 \div 10 \text{ cm}^3$ wody, podgrzać do rozpuszczenia soli i oziębnić roztwór.

Doprowadzić roztwór do $\text{pH} = 6$ dodając początkowo roztwór amoniaku (1+4), a następnie roztwór amoniaku (1+99). Następnie dodać 5 g jodku potasowego, zamieszać, dodać kroplami roztwór tiosiarczanu sodowego do zaniku żółtego zabarwienia i 3 krople jego nadmiaru. Dodać 10 cm^3 roztworu cytrynianu sodowego, doprowadzić do $\text{pH} = 4,5$, dodając kroplami roztwór kwasu solnego (1+1), dodać 2 cm^3 roztworu 2-nitrozo-1-naftolu i dalej postępować wg poz. 2.4.1 a) lub 2.4.1b), wykonując pomiar absorpcji w odniesieniu do roztworu ślepej próby.

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

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

w którym:

m_1 — masa kobaltu odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m — odważka próbki, g.

2.6. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń	powyżej 0,00002 do 0,00005% — 0,00001%,
nie powinny przekraczać — przy zawartości kobaltu:	powyżej 0,00005 do 0,0001% — 0,00002%,
od 0,000005 do 0,00001% — 0,000003%,	powyżej 0,0001 do 0,0002% — 0,00005%,
powyżej 0,00001 do 0,00002% — 0,000005%,	powyżej 0,0002 do 0,0004% — 0,00008%.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.
2. Autorzy projektu normy: dr inż. Izabella Adamiec, inż. Janina Szewczyk — Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.