

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH.	N O R M A   B R A N Ż O W A	BN-87
	Analiza chemiczna miedzi Oznaczanie zawartości manganu	0828-10/03
		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 przy długości fali 279,5 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) Roztwory miedzi do sporządzania skali wzorców: 0,393 g siarczanu miedziowego ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) rozpuścić w 50  $\text{cm}^3$  wody, dodać 1  $\text{cm}^3$  kwasu siarkowego, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100  $\text{cm}^3$ , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1  $\text{cm}^3$  roztworu zawiera 1 mg miedzi.

Do czterech kolb pomiarowych pojemności 100  $\text{cm}^3$  odmierzyć: 1,0; 2,0; 5,0 i 8,0  $\text{cm}^3$  otrzymanego roztworu miedzi, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

d) Dwucetylodwutiokarbaminian sodowy, roztwór 1%(m/V).

e) Wzorcowe roztwory manganu.

**Roztwór A.** 1,0000 g manganu rozpuścić w 30  $\text{cm}^3$  roztworu kwasu azotowego (1+1), wygotować tlenki azotu, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000  $\text{cm}^3$ , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1  $\text{cm}^3$  roztworu A zawiera 1 mg manganu.

**Roztwór B.** 10  $\text{cm}^3$  roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000  $\text{cm}^3$ , dodać 15  $\text{cm}^3$  roztworu kwasu solnego (1+1), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

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

**Roztwór C.** 10  $\text{cm}^3$  roztworu B przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100  $\text{cm}^3$ , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1  $\text{cm}^3$  roztworu C zawiera 0,001 mg manganu.

Roztwór należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

### 1.3. Aparatura

a) Spektrometr do absorpcji atomowej wyposażony w korektor tła, ze źródłem promieniowania charakterystycznego dla manganu.

b) Piec grafitowy z programatorem.

c) Rejestrator.

d) Mikropipeta pojemności 20  $\mu\text{l}$ .

e) Elektrolizer i mieszadełko magnetyczne zatopione w masie plastikowej, sprawdzone na zawartość manganu.

### 1.4. Wykonanie oznaczania

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

Wprowadzać po 20  $\mu\text{l}$  roztworu do kuwety grafitowej i rejestrować wysokość pików manganu wg następującego programu pomiarowego:

długość fali: 279,5 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  $\text{cm}^3/\text{min}$ ,

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 stężenie manganu w  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ , a na osi rzędnych odpowiadające im wysokości pików.

**1.4.2. Przebieg analizy.** Odważkę 5 g próbki umieścić w zlewce pojemności 250  $\text{cm}^3$ , dodać porcjami 30  $\text{cm}^3$  kwasu azotowego i odparować do gęstości syropu. Następnie dodać 15  $\text{cm}^3$  roztworu kwasu azotowego (1+1), z którego wygotowano tlenki azotu (około 15 min), zagotować i rozcieńczyć wodą do objętości 150  $\text{cm}^3$ . Wydzielić miedź elektrolitycznie przy natężeniu prądu  $1 \div 2 \text{ A}$  i napięciu  $2 \div 3 \text{ V}$ . W celu lepszego wydzielania się miedzi dodać  $2 \div 3$  krople kwasu solnego. Pod koniec elektrolizy należy kontrolować zawartość

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)

miedzi w elektrolicie. W tym celu należy nanieść na bibułę 1 kroplę roztworu karbaminianu sodowego i 1 kroplę elektrolitu. Powstałą żółto-brązową plamkę karbaminianu miedziowego porównać ze skalą wzorców wykonaną w następujący sposób: na cztery kwadraciki bibuły o powierzchni 2 cm<sup>2</sup> nanieść po jednej kropli roztworu karbaminianu i po jednej kropli roztworów miedzi. Zabarwienie plamki elektrolitu powinno leżeć w zakresie otrzymanej skali i wynosić 1 ÷ 10 mg. 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 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego o  $c = 1 \text{ mol/dm}^3$ , przenieść do kolby pomiarowej pojemności 10 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

W zależności od zawartości manganu odebrać część roztworu do kolby pomiarowej wg tabl. 1, uzupełnić roztworem kwasu solnego o  $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  do kreski i wymieszać.

Wprowadzić 20  $\mu\text{l}$  roztworu do kuwety grafitowej i rejestrować wysokość piksu manganu wg programu podanego w 1.4.1.

Tablica 1

Zawartość manganu %	Objętość roztworu pobranego do analizy cm <sup>3</sup>	Pojemność kolby pomiarowej cm <sup>3</sup>
od 0,000001 do 0,000006	całość	
powyżej 0,000006 do 0,00003	1	5
powyżej 0,00003 do 0,00006	1	10
powyżej 0,00006 do 0,00015	1	25

**1.5. Obliczanie wyników.** Zawartość manganu ( $X$ ) w procentach obliczyć wg wzoru

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

w którym:

- $c$  — stężenie manganu w roztworze badanej próbki odczytane z krzywej wzorcowej, g/cm<sup>3</sup>,
- $c_1$  — stężenie manganu w roztworze ślepej próby odczytane z krzywej wzorcowej, g/cm<sup>3</sup>,
- $V$  — objętość roztworu próbki przygotowanego do pomiaru, cm<sup>3</sup>,
- $m$  — odważka próbki odpowiadająca pobranej ilości roztworu, g.

**1.6. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń** nie powinny przekraczać wartości podanych w 3.6.

## 2. METODA ABSORPCJI ATOMOWEJ PŁOMIENIOWA

**2.1. Zasada oznaczania.** Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym, elektrolityczne oddzielenie miedzi, odparowanie elektrolitu do sucha, rozpuszczenie pozostałości w kwasie solnym i zmierzenie absorpcji atomowej manganu przy długości fali 279,5 nm.

**2.2. Odczynniki i roztwory** — wg 1.2.

**2.3. Aparatura.** Spektrometr do absorpcji atomowej ze źródłem promieniowania charakterystycznego dla manganu, płomień acetylen-powietrze.

**2.4. Wykonanie oznaczania**

**2.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do pięciu kolb pomiarowych pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzyć: 0; 5,0; 10,0; 20,0 i 30,0 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego B; dodać 10 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego o  $c = 1 \text{ mol/dm}^3$ , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Zmierzyć absorpcję atomową manganu równoległe z roztworami badanymi.

**2.4.2. Przebieg analizy.** Odważkę 5 g próbki umieścić w zlewce pojemności 250 cm<sup>3</sup>, dodać 30 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego i dalej postępować jak w 1.4.2.

Wyprażoną pozostałość po odparowaniu elektrolitu rozpuścić w 1 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego o  $c = 1 \text{ mol/dm}^3$  i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 10 cm<sup>3</sup>. Zmierzyć absorpcję atomową manganu równoległe z roztworami wzorcowymi.

**2.5. Obliczanie wyników.** Zawartość manganu ( $X$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(c - c_1) \cdot V}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

- $c$  — stężenie manganu w roztworze badanej próbki odczytane z krzywej wzorcowej, g/cm<sup>3</sup>,
- $c_1$  — stężenie manganu w roztworze ślepej próby odczytane z krzywej wzorcowej, g/cm<sup>3</sup>,
- $V$  — objętość roztworu próbki, cm<sup>3</sup>,
- $m$  — odważka próbki, g.

**2.6. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń** nie powinny przekraczać wartości podanych w 3.6.

## 3. METODA

### EKSTRAKCYJNO-SPEKTROFOTOMETRYCZNA

**3.1. 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 manganu (II) z 1-(2-pirydyloazo)-2-naftolem (PAN) w środowisku alkalicznym w chloroformie, w obecności hydroksyloaminy jako reduktora oraz winianu sodowo-potasowego i cyjanku potasowego jako czynnika maskującego metale hydrolizujące, przy długości fali 562 nm.

**3.2. Odczynniki i roztwory**

a) Woda podwójnie destylowana w aparaturze kwarcowej.

b) Mieszanina kwasów: 300 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego (1,83) wlać do 700 cm<sup>3</sup> wody zawierającej 210 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego (1,4).

c) Kwas solny (1,18), roztwór o  $c = 2 \text{ mol/dm}^3$ .

d) Winian sodowo-potasowy, roztwór 10%(m/V), oczyszczony ditizonem. 10 g odczynnika rozpuścić w 50 cm<sup>3</sup> wody, dodać amoniaku (0,91) do pH = 7,

przebrać do rozdzielacza pojemności 100 cm<sup>3</sup>, dodać 5 cm<sup>3</sup> 0,05% (m/V) chloroformowego roztworu ditizonu i wytrząsać 1 min, powtarzając te czynności aż do uzyskania zielonego zabarwienia ditizonu. Nadmiar ditizonu usunąć przez 2 ÷ 3-krotną ekstrakcję 5 cm<sup>3</sup> chloroformu, do uzyskania bezbarwnej warstwy organicznej. Roztwór przebrać do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>, rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.

e) Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10% (m/V), oczyszczony ditizonem, świeżo przygotowany: 10 g odczynnika rozpuścić w 50 cm<sup>3</sup> wody, dodać amoniaku (0,91) do pH = 7, przebrać do rozdzielacza pojemności 100 cm<sup>3</sup> i dalej postępować wg poz. d).

f) Roztwór buforowy amoniakalno-cyjankowy: 10,5 g chlorku amonowego rozpuścić w zlewce pojemności 250 cm<sup>3</sup> w 100 cm<sup>3</sup> wody, dodać 60 cm<sup>3</sup> amoniaku (0,91), 3,0 g cyjanku potasowego, przebrać do kolby pomiarowej pojemności 500 cm<sup>3</sup>, rozcieńczyć wodą do kreski i zamieszać.

g) 1-(2-pirydyloazo)-2-naftol (PAN), etanolowy roztwór 0,01% (m/V).

h) Roztwór miedzi do sporządzania skali wzorców: 0,393 g siarczanu miedziowego (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O) rozpuścić w 50 cm<sup>3</sup> wody z dodatkiem 1 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego, oziębic roztwór, przebrać do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm<sup>3</sup> roztworu zawiera 1 mg miedzi.

Do pięciu kolb pomiarowych pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzyć: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 i 8,0 cm<sup>3</sup> otrzymanego roztworu miedzi, rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.

Skala wzorców obejmuje zawartości 0 ÷ 0,08 mg/cm<sup>3</sup>.

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

j) Bezwodny siarczan sodowy, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

k) Chloroform.

l) Wzorcowe roztwory manganu

**Roztwór A.** 0,2873 g nadmanganianu potasowego umieścić w zlewce pojemności 150 cm<sup>3</sup>, dodać 50 cm<sup>3</sup> wody, 2 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego, 2 krople 30% roztworu nadtlenu wodoru do odbarwienia roztworu, nakryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym i gotować 30 min w celu rozłożenia nadmiaru nadtlenu wodoru. Oziębic roztwór, przebrać do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm<sup>3</sup> roztworu A zawiera 0,1 mg manganu.

**Roztwór B** (świeżo przygotowany). 5 cm<sup>3</sup> roztworu A umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm<sup>3</sup> roztworu B zawiera 0,0005 mg manganu.

### 3.3. Aparatura

a) Spektrofotometr z wyposażeniem dla zakresu widma widzialnego lub fotokolorymetr z filtrem o maksimum przepuszczalności w zakresie 550 ÷ 570 nm.

b) Pehametr.

c) Elektrolizer i mieszadło magnetyczne zatopione w masie plastikowej, sprawdzone na zawartość manganu.

### 3.4. Wykonanie oznaczania

**3.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do pięciu rozdzielaczy pojemności 100 cm<sup>3</sup>, w których zaznaczono kreską objętości 30 cm<sup>3</sup>, odmierzyć 0,0; 1,0; 2,0; 3,0 i 4,0 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego B, dodać po 1 cm<sup>3</sup> roztworu winianu sodowo-potasowego, 2 cm<sup>3</sup> roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 10 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego, mieszając po dodaniu każdego odczynnika, uzupełnić wodą do kreski, dodać po 2 cm<sup>3</sup> roztworu PAN i zamieszać. Po 2 min dodać po 10,0 cm<sup>3</sup> chloroformu i wytrząsać 1 min. Spuścić dolne fazy organiczne do suchych zlewek pojemności 25 cm<sup>3</sup> zawierających po około 0,1 g bezwodnego siarczanu sodowego i wykonać pomiar absorpcji roztworów w kuwetach o odpowiedniej grubości przy długości fali 562 nm, w odniesieniu do roztworu nie zawierającego manganu.

**3.4.2. Przebieg analizy.** Odważkę 5 g próbki umieścić w wysokiej zlewce pojemności 150 cm<sup>3</sup>, nakryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym, dodać 45 cm<sup>3</sup> mieszaniny kwasów i rozpuszczać na gorąco. Dodać wody do objętości około 120 cm<sup>3</sup>, gotować 20 min i oziębic roztwór. Wykonać równoległe ślepe próby.

Umieścić w zlewce mieszadło magnetyczne, nakryć zlewkę dwoma połówkami szkiełka zegarkowego i wydzielić miedź elektrolitycznie przy natężeniu 1 ÷ 2 A i napięciu 2 ÷ 2 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<sup>2</sup>, nasycony 1 kroplą roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Powstałą żółtobrazową plamkę pochodzącą od kompleksu karbaminianu miedziowego porównać ze skalą wzorców przygotowaną przez naniesienie na 6 kwadracików bibuły o powierzchni około 1 cm<sup>2</sup> nasyconych 1 kroplą roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego po 1 kropli roztworów miedzi przygotowanych wg 3.2 a). Odparować elektrolit do objętości około 30 cm<sup>3</sup>, przebrać do zlewki pojemności 50 cm<sup>3</sup> przemywając zlewkę 3 ÷ 5 cm<sup>3</sup> wody i odparować roztwór do sucha. Resztki powstałej soli amonowej rozłożyć ogrzewając nad palnikiem do temperatury około 400°C. Do suchej, oziębionej pozostałości dodać 0,5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego, ścianki zlewki opłukać 10 ÷ 20 cm<sup>3</sup> wody, podgrzać roztwór do rozpuszczenia soli, oziębic, przebrać do kolby pomiarowej pojemności 50 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. W zależności od zawartości manganu część roztworu wg tabl. 2 umieścić w rozdzielaczu pojemności 100 cm<sup>3</sup>, w którym zaznaczono objętość 30 cm<sup>3</sup>, dodać 1 cm<sup>3</sup> roztworu winianu sodowo-potasowego i dalej postępować wg 3.4.1, wykonując pomiar absorpcji w odniesieniu do roztworu ślepej próby.

Tablica 2

Zawartość manganu %	Objętość roztworu odebranego cm <sup>3</sup>	Odważka próbki odpo- wiadająca odebranej części roztworu g
od 0,00002 do 0,0001	20	2
powyżej 0,0001 do 0,0002	10	1
powyżej 0,0002 do 0,0004	5	0,5

**3.5. Obliczanie wyników.** Zawartość manganu ( $X$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

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

w którym:

$m_1$  — masa manganu 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 manganu:

od 0,000001 do 0,000002% — 0,0000005%,  
 powyżej 0,000002 do 0,000005% — 0,000001%,  
 powyżej 0,000005 do 0,00001% — 0,000003%,  
 powyżej 0,00001 do 0,00002% — 0,000005%,  
 powyżej 0,00002 do 0,00005% — 0,00001%,  
 powyżej 0,00005 do 0,0001% — 0,00002%,  
 powyżej 0,0001 do 0,0002% — 0,00005%,  
 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.