

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	N O R M A B R A N Ź O W A	BN-80
	Analiza chemiczna molibdenu	0897-01.03
	Oznaczenie	Zamiast BN-65/0897-01
	zawartości niklu	Grupa katalogowa 0359

1. METODA FOTOMETRYCZNA

1.1. Zasada oznaczania. Metoda polega na ekstrakcyjnym wydzieleniu niklu w postaci kompleksu z dwumetyloglioksymem za pomocą chloroformu.

Reekstrakcję niklu przeprowadza się roztworem kwasu solnego.

Kolorymetryczne oznaczanie barwnego kompleksu niklu z dwumetyloglioksymem powstałego w środowisku alkalicznym wobec utleniacza przeprowadza się przy długości fali 450 nm.

1.2. Aparatura. Spektrofotometr lub fotokolorometr z filtrem o maksimum przepuszczalności w zakresie 440 ÷ 460 nm; kuwety o grubości warstwy 1 cm.

1.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny, 0,5 N.
- b) Mieszanina kwasów: 3 części kwasu solnego (1,18) zmieszać z 1 częścią kwasu azotowego (1,4).
- c) Amoniak, roztwór 25-procentowy, 1+4, 1+49.
- d) Woda bromowa, roztwór nasycony.
- e) Winian sodowy, roztwór 25-procentowy.
- f) Chlorowodorek hydroksylaminy, roztwór 10-procentowy.
- g) Dwumetyloglioksym, 1-procentowy roztwór w alkoholu etylowym.

h) Roztwór molibdenu (tło); 1 g proszku molibdenu o zawartości minimum 99,99% Mo umieścić w wysokiej zlewce pojemności 150 cm³, przykryć szkiełkiem zegarkowym, dodać powoli małymi porcjami 10 cm³ mieszaniny kwasów. Proces rozpuszczania należy przeprowadzać powoli pod wyciągiem. Po rozpuszczeniu, usunąć przez wygotowanie tlenki azotu i odparować do około połowy objętości, dodać 20 cm³ winianu sodowego, zagotować roztwór do rozpuszczenia osadu kwasu molibdenowego, ostudzić i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³.

i) Wzorcowe roztwory niklu.

Roztwór A. 6,7276 g siarczanu niklowo-amonowego (NiSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O) rozpuścić w wodzie z dodatkiem 2 cm³ kwasu siarkowego (1,84), rozcieńczyć roztwór wodą w kolbie pomiarowej do objętości 1 dm³. 1 cm³ roztworu A zawiera 1 mg niklu.

Roztwór B. 25 cm³ roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³ i uzupełnić do kreski wodą. 1 cm³ roztworu B zawiera 0,1 mg niklu.

Roztwór C. 25 cm³ roztworu B przenieść do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³ i uzupełnić do kreski wodą. 1 cm³ roztworu C zawiera 0,01 mg niklu.

j) Chloroform oczyszczony i świeżo destylowany; oczyścić przez kolejne wytrząsanie z roztworem kwasu siarkowego (1+2), 10-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego, wodą, 1-procentowym roztworem nadmanganianu potasowego w 5-procentowym kwasie siarkowym, wodą, 5-procentowym siarczynem sodowym.

Oczyszczony chloroform osuszyć nad bezwodnym siarczanem sodowym i przedestylować nad tiosiarczanu sodowego, zbierając destylat w temperaturze 61°C.

1.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do pięciu rozdzielaczy pojemności 100 cm³ odmierzyć po 10 cm³ roztworu molibdenu. Do każdego z nich dodać następujące objętości wzorcowego roztworu niklu C: 0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 cm³ co odpowiada kolejno 0; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06 mg niklu. Następnie do każdego rozdzielacza dodać po 2 cm³ roztworu chlorowodoru hydroksylaminy, a po upływie 5 min po 2 cm³ roztworu dwumetyloglioksymu i zalkalizować roztworem amoniaku (1+4) do pH 8-9 wobec papierka uniwersalnego. Ilościowe strącenie różowego osadu dwumetyloglioksymianu niklu Ni(HDm)₂ następuje dopiero po 10 min. Wtedy należy przystąpić do ekstrakcji tego związku, dodając do każdego rozdzielacza dwukrotnie po 10 cm³ chloroformu i wytrząsać każdą porcję w ciągu 1 min. Po rozdzieleniu faz, fazę wodną odrzucić. Połączone dwa ekstrakty chloroformowe przemyć 10 cm³ amoniaku (1+49) poprzez wytrząsanie w ciągu 30 s. Odrzucić amoniakalną fazę wodną, do fazy chloroformowej zawierającej nikiel dodać 10 cm³ 0,5 N roztworu kwasu solnego i wytrząsać w ciągu 1 min w celu rozłożenia kompleksu dwumetyloglioksymianu niklu [Ni(HDm)₂] i przeprowadzenia jonów niklu Ni²⁺ do fazy wodnej. Fazę chloroformową oddzielić i powtórnie wytrząsać w ciągu 1 min z 2 cm³ kwasu solnego. Fazę chloroformową odrzucić. Obie fazy wodne zawierające nikiel umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 25 cm³.

W celu utworzenia czerwono-brunatnego kompleksu niklu z dwumetyloglioksymem dodać kolejno: 1 cm³ roztworu dwumetyloglioksymu, 2 cm³ wody bromowej i po upływie 1 min 5 cm³ amoniaku (0,91).

Uzupełnić roztwór wodą do kreski i wymieszać. Po około 5÷10 min zmierzyć absorbancję czerwono-brunat-

Zgłoszona przez Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy POLAM
Ustanowiona przez Dyrektora Centralnego Ośrodka Badawczo-Rozwojowego POLAM dnia 31 grudnia 1980 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1981 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 5/1981 poz. 26)

nego roztworu, przy długości fali 450 nm, w kuwecie o grubości warstwy 1 cm, w odniesieniu do roztworu przygotowanej równolegle ślepej próby. Wykreślić krzywą wzorcową odkładając na osi rzędnych absorbancję, a na osi odciętych stężenie niklu.

1.5. Wykonanie oznaczania. Odważkę 0,5 g próbki umieścić w zlewce pojemności 150 cm³, przykryć szkiełkiem zegarkowym i rozpuścić w 5 cm³ mieszaniny kwasów wg 1.3 b). Odpędzić tlenki azotu i nadmiar kwasów przez wygotowanie do około połowy objętości. Ostudzić, dodać 10 cm³ roztworu winianu sodowego, zagotować do rozpuszczenia osadu kwasu molibdenowego i ostudzić. Klarowny roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³ i uzupełnić do kreski wodą. Pobrać 10 cm³ roztworu i dalej postępować jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej.

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

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m \cdot 1000} \quad (1)$$

w którym:

m_1 — masa niklu odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

m — odważka próbki, odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

1.7. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości niklu od 0,03 do 0,06 — 0,002%.

2. METODA POLAROGRAFICZNA

2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasu siarkowego i azotowego, oraz polarograficzne oznaczanie niklu przy $E^{1/2} = -1,02$ V w środowisku amoniakalnym.

2.2. Aparatura. Polarograf.

2.3. Odczynniki i roztwory

a) Mieszanina kwasów do rozpuszczania: 22 cm³ kwasu siarkowego (1,8), 33,5 cm³ kwasu azotowego (1,4), 12,5 cm³ wody.

b) Woda amoniakalna (0,91).

c) Roztwór podstawowy: 107 g chlorku amonowego rozpuścić w wodzie, dodać 150 cm³ amoniaku, umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm³ i dopełnić wodą do kreski.

d) Siarczyny sodowy,

e) Żelatyna, roztwór 1-procentowy.

f) Wzorcowy roztwór niklu: 0,2500 g metalicznego niklu rozpuścić w 10 cm³ kwasu azotowego (1+1), odpędzić tlenki azotu przez wygotowanie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ i uzupełnić wodą do kreski. 1 cm³ roztworu zawiera 0,25 mg niklu.

2.4. Wykonanie oznaczania. Odważyć 1 g próbki, umieścić w zlewce pojemności 250 cm³ i rozpuścić w 10 cm³ mieszaniny kwasów. Mieszaninę tę dodawać małymi porcjami, a zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym. Po rozpuszczeniu próbki spłukać szkiełko zegarkowe niewielką ilością wody. Roztwór zagotować w celu usunięcia tlenków azotu. Po ostudzeniu zobojętnić amoniakiem wobec papierka uniwersalnego, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³. Dodać 10 cm³ roztworu podstawowego, 1 g siarczyny sodowej i 1 cm³ roztworu żelatyny. Oziębicić, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Po upływie 10 min część roztworu przelać do naczynka polarograficznego i przeprowadzić oznaczenie polarograficzne przy odpowiedniej czułości galwanometru. Na polarogramie otrzymuje się fale niklu w zakresie potencjałów od -0,6 do -1,2 V. Równolegle przeprowadzić oznaczenie z drugiej takiej samej odważki próbki badanej z dodatkiem wzorcowego roztworu niklu. Ilość dodanego niklu powinna wynosić $0,8 \div 1$ przewidywanej zawartości niklu w próbce.

Zmierzyć wysokość fali.

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

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

w którym:

h — wysokość fali badanego roztworu, mm,

m_1 — masa niklu w dodanym roztworze wzorcowym, g,

H — wysokość fali badanego roztworu z dodatkiem wzorcowego roztworu niklu, mm,

m — Odważka próbki, g.

2.6. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać 0,003%.

K O N I E C