

<b>HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH</b>	<b>NORMA BRANŻOWA</b>	<b>BN-78</b>
	<b>Analiza chemiczna półproduktów hutniczych miedzi Oznaczanie zawartości tlenku glinowego</b>	<b>0828-08</b> Arkusz 07
		Grupa katalogowa III 59

### 1. METODA KOMPLEKSOMETRYCZNA

**1.1. Zasada oznaczania.** Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów, zredukowanie żelaza tiosiarczanem sodowym, wydzielenie glinu benzoesanem i oznaczanie metodą kompleksometryczną przez pośrednie miareczkowanie wobec oranżu ksylenolowego jako wskaźnika.

#### 1.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy (1,4) i roztwór 1+1.
- b) Kwas fluorowodorowy, roztwór 40-procentowy.
- c) Kwas siarkowy, roztwór 1+1.
- d) Kwas solny (1,18) i roztwory: 1+4, 5+95.
- e) Kwas octowy, roztwór 80-procentowy.
- f) Węglan sodowo-potasowy, bezwodny.
- g) Amoniak (0,91) i roztwór 1+4.
- h) Tiosiarczan sodowy, roztwór 30-procentowy.
- i) Benzoesan amonowy, roztwory: 10-procentowy i 1-procentowy.
- j) Fluorek sodowy.
- k) Chlorek amonowy.
- l) Bufor octanowy (pH 6,2): 260 g octanu sodowego rozpuścić w 0,1N roztworze kwasu octowego i po przeniesieniu do kolby pomiarowej pojemności 1 dm<sup>3</sup> uzupełnić 0,1N roztworem kwasu octowego.
- m) Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczwerooctowego (EDTA), roztwór 0,05M: 18,62 g wersenianu dwusodowego rozpuścić w wodzie i rozcieńczyć do objętości 1 dm<sup>3</sup>.
- n) Wzorcowy roztwór glinu: 1 g glinu rozpuścić w 50 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm<sup>3</sup> i uzupełnić wodą do kreski. 1 cm<sup>3</sup> roztworu zawiera 0,001 g glinu.
- o) Chlorek żelazowy, roztwór 10-procentowy.
- p) Oranż ksylenolowy: mieszanina z chlorkiem sodowym w stosunku 1:200.
- r) Chlorek cynkowy, roztwór 0,05M: 3,269 g cynku rozpuścić w 40 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+4), przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Miano roztworu chlorku cynkowego nastawić w następujący sposób: odmierzyć 25 cm<sup>3</sup> wzorcowego roztworu glinu, dodać 5 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku żelazowego, całość rozcieńczyć do objętości 200 cm<sup>3</sup>, zobjętnić roztworem amoniaku (1+4) do ukazania się osadu wodorotlenków, który następnie rozpuścić kilkoma kroplami roztworu kwasu solnego (1+4). Do tak przygotowanego roztworu dodać 2 g chlorku amonowego, 4 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu octowego, 20 cm<sup>3</sup> roztworu tiosiarczanu sodowego i ogrzewać przez 10 min. Następnie doprowadzić roztwór do pH 4 ± 0,5 (wobec papierka uniwersalnego), po czym dodać 20 cm<sup>3</sup> 10-procentowego roztworu benzoesanu amonowego i gotować przez 2 min. Po opadnięciu odsączyć osad przez sączek o średniej twardości i przemyć 4 ± 5 razy gorącym 1-procentowym roztworem benzoesanu. Przesącz odrzucić, a osad spłukać do tej samej kolby gorącą wodą oraz 15 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1) i przemyć dodatkowo sączek 40 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (5+95). Roztwór uzupełnić wodą do objętości około 250 cm<sup>3</sup>, dodać 40 cm<sup>3</sup> EDTA i zagotować. Wprowadzić szczyptę oranżu ksylenolowego i za pomocą roztworu amoniaku (1+4) i roztworu kwasu solnego (1+4) doprowadzić pH do wartości około 5. Następnie dodać 20 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego. Po ochłodzeniu odmiareczkować nadmiar niezwiązanej EDTA roztworem chlorku cynkowego do słabofioletowego zabarwienia. W celu rozłożenia kompleksu glinu z EDTA dodać około 0,2 g fluorku sodowego i gotować przez około 5 min. Po ochłodzeniu odmiareczkować stechiometryczną ilość EDTA uwolnionego z kompleksu za pomocą roztworu chlorku cynkowego.

Miano roztworu chlorku cynkowego ( $K$ ) wyrażone w gramach tlenku glinowego na cm<sup>3</sup> obliczyć według wzoru

$$K = \frac{a \cdot 1,8895}{V} \quad (1)$$

w którym:

- $a$  – masa glinu użytego do wyznaczania miana, g,
- 1,8895 – zawartość tlenku odpowiadająca 1 g glinu,
- $V$  – objętość roztworu chlorku cynkowego zużytego do drugiego miareczkowania, cm<sup>3</sup>.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych  
Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych METALE  
dnia 21 marca 1978 r. jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1979 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 15/1978 poz. 67)

10,-

### 1.3. Wykonanie oznaczania

a) Żużel szybowy. 0,25 g próbki umieścić w parownicy platynowej, dodać 15 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego (1+1) i 20 cm<sup>3</sup> kwasu fluorowodorowego. Ogrzewać ostrożnie aż do rozpuszczenia próbki. Następnie odparować do wilgotnej pozostałości, ochłodzić, dodać 2 cm<sup>3</sup> kwasu fluorowodorowego i 2 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego. Odparować do suchości. Dodać 50 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+4) i ogrzewać do całkowitego rozpuszczenia soli. Przenieść roztwór do zlewki pojemności 600 cm<sup>3</sup>. Dodać 2 g chlorku amonowego, 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu octowego, 20 cm<sup>3</sup> roztworu tiosiarczynu sodowego i gotować przez 10 min. Dalej postępować jak przy nastawianiu miana roztworu chlorku cynkowego wg 1.2 r).

b) Pył szybowy i żużel konwertorowy. 1 g próbki umieścić w zlewce pojemności 400 cm<sup>3</sup>, zwilżyć kilkoma kroplami wody, dodać 30 cm<sup>3</sup> kwasu solnego (1,18) i 20 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego (1,4), przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać do zaprzestania wydzielania się tlenków azotu. Szkiełko zegarkowe sputkać małą ilością wody, a roztwór odparować do suchości. Pozostałość zwilżyć 5 cm<sup>3</sup> kwasu solnego (1,18), dolać 50 cm<sup>3</sup> gorącej wody i ogrzewać do wrzenia. Gorący roztwór przesączyć przez sączek o średniej twardości, przemywając nierozpuszczalny osad początkowo gorącym roztworem kwasu solnego (5+95), a następnie gorącą wodą. Sączek z osadem umieścić w tyglu platynowym, wysuszyć, spalić, a do pozostałości dodać 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu fluorowodorowego, 2 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego i odparować do suchości. Tygiel ochłodzić, ścianki optukać małą ilością wody i ponownie odparować do suchości. Pozostałość w tyglu stopić z 2 g węglanu sodowo-potasowego. Stop wyługować w małej ilości gorącej wody (około 20 cm<sup>3</sup>) i zakwasić następnie 5 cm<sup>3</sup> kwasu solnego (1,18). Tygiel wyjąć i obmyć małą ilością wody (około 5 cm<sup>3</sup>). Otrzymany roztwór połączyć z głównym przesączem. Połączone roztwory rozcieńczyć do objętości około 250 cm<sup>3</sup>, podgrzać do temperatury 60 ± 7°C i wytrącić ostrożnie wodorotlenki roztworem amoniaku (1+4), aż do słabego zapachu amoniaku. Pozostawić w ciepłym miejscu do skoagulowania osadu. Osad odsączyć przez sączek średniej gęstości i przemyć początkowo gorącym roztworem amoniaku (5+95), a następnie gorącą wodą. Osad z sączka przenieść do zlewki, w której prowadzono wytrącanie, zmywając go gorącą wodą. Sączek przemyć 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+4), a następnie gorącą wodą. Rozcieńczyć do objętości około 200 cm<sup>3</sup> i dalej postępować jak przy oznaczaniu miana chlorku cynkowego wg 1.2 r).

1.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku glinowego (X) obliczyć w procentach według wzoru

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

w którym:

V - objętość roztworu chlorku cynkowego zużytego do miareczkowania, cm<sup>3</sup>,

K - miano roztworu chlorku cynkowego, wyrażone w gramach tlenku glinowego na 1 cm<sup>3</sup> roztworu, g/cm<sup>3</sup>,

m - masa próbki, g.

1.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń przy zawartości tlenku glinowego

od 0,4 do 1,0% - 0,1%,

powyżej 1,0 do 5,0% - 0,2%,

powyżej 5,0 do 25,0% - 0,3%.

## 2. METODA ABSORPCJI ATOMOWEJ

2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów, dotopienie nierozpuszczalnej pozostałości, wytrącenie wodorotlenków, rozpuszczenie w kwasie solnym, rozcieńczenie 0,2N roztworem kwasu solnego, wprowadzenie soli sodowych i pomiar absorpcji przy fali rezonansowej o długości 309,3 nm.

2.2. Aparatura. Spektrofotometr do absorpcji atomowej ze źródłem promieniowania charakterystycznego dla glinu (katoda węglkowa); płomień acetylen - podtlenek azotu.

### 2.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,18) i roztwory 5+95 i 2N.

b) Kwas azotowy (1,4).

c) Węglan sodowo-potasowy, bezwodny.

d) Kwas fluorowodorowy, roztwór 40-procentowy.

e) Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1.

f) Amoniak (0,91) i roztwór 1+4.

g) Chlorek sodowy, roztwór zawierający 10 g NaCl/1 dm<sup>3</sup>.

h) Wzorcowy roztwór glinu: 1,0 g aluminium rozpuścić w 20 cm<sup>3</sup> kwasu solnego (1,18) z dodatkiem kilku cm<sup>3</sup> nad-tlenku wodoru, ostudzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> roztworu zawiera 1 mg Al.

2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 9 kolb pomiarowych pojemności 200 cm<sup>3</sup> odmierzyć: 0; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0; 13,0 i 15,0 cm<sup>3</sup> wzorcowego roztworu glinu, dodać po 10 cm<sup>3</sup> 2N roztworu kwasu solnego (1,18), 10 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku sodowego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorpcję atomową glinu równoległe z roztworami badanych próbek.

2.5. Wykonanie oznaczania. 0,1 g żużla szybowego rozpuścić podobnie jak podano przy oznaczaniu glinu metodą kompleksometryczną wg 1.3 a), używając 4-krotnie zmniejszonych ilości kwasów. 0,25 g pyłu szybowego lub 1,0 g żużla konwertorowego rozpuścić analogicznie, jak w 1.3 b). W roztworach po rozpuszczeniu próbki wytrącić wodorotlenki w sposób podany w 1.3 b). Po sputkaniu wytrąconego