

ZESZYTY NAUKOWE WYŻSZEJ SZKOŁY PEDAGOGICZNEJ
W BYDGOSZCZY
STUDIA PRZYRODNICZE 1981 z. 5

MAKSYMILIAN KRANZ
UAM Poznań
BOGUSŁAW MIECZYŚLĄWSKI
WSP Bydgoszcz

OPRACOWANIE METOD ANALIZ CHEMICZNYCH BRĄZÓW ZE SZCZEGÓLNYM
UWZGLĘDNIENIEM CYNY

Wstęp

Niniejsza praca przedstawia analizę ilościową następujących brązów: BA-1032 /wytop 2623/
B-555 /wytop 370/
B-101 /wytop 596/ otrzymanych z Pomorskich Zakładów Sprzętu Okrętowego w Grudziądzu.

Celem pracy było oznaczenie składników stopowych i śladowych ze szczególnym uwzględnieniem cyny, metodami kolorymetrycznymi w połączeniu z ekstrakcją.

Zebrane tu metody badań okazały się najbardziej dogodne do praktycznego zastosowania ze względu na dużą dokładność, stosowność w szerokim zakresie ilościowym, czułość oraz wyeliminowanie cyjanków stosowanych dotąd w analizach jako środek maskujący. Metodami kolorymetrycznymi oznaczono następujące pierwiastki: Sn, Sb, Bi, Al, Mn, Cu, Ni, Fe, As, P, Si.

Ołów ze względu na konieczność stosowania w metodach kolorymetrycznych cyjanku - oznaczono polarograficznie, natomiast siarkę - metodą miareczkową.

Szczególną uwagę zwrócono na oznaczenie cyny, dla której opracowano metodę kolorymetryczną z 8-hydroksychinoliną. Metoda ta okazała się bardzo szybka i prosta w wykonaniu, czuła, przy małej ilości stosowanych odczynników.

I. Część teoretyczna

1.0. Brązy - podział, nomenklatura

Brązy są to stopy miedzi, w których głównymi składnikami stopowymi mogą być różne metale za wyjątkiem cynku lub niklu.

Brązy dzielą się na zwykłe i specjalne /1, 2/.

Brązy zwykłe to grupa brązów cynowych, Głównym składnikiem tworzącym jest miedź, podstawowym składnikiem tworzącym jest cyna. Poza tym mogą występować inne składniki stopowe, dodatkowe. Najczęściej stosowanymi dodatkami są: fosfor, cynk, ołów. Ze względu na zawartość w stopie tych dodatków określa się je nazwą brązy: cynowe, cynowo-fosforowe i inne /9, 10/.

Brązy specjalne to grupa brązów, w których głównym składnikiem tworzącym jest miedź, podstawowymi składnikami tworzącymi są: ołów, glin, krzem, nikiel, antymon. W zależności od składnika głównego nazywa się je brązami: ołowiowymi, glinowymi, manganowymi.

Znak brązów formuje się następująco: cecha brązów zaczyna się od litery B, co ma oznaczać brąz; jeśli głównym składnikiem jest cyna lub ołów, następuje natychmiast umowna liczba, w której kolejne liczby lub cyfry wyrażają najpierw procentową zawartość cyny, później cynku i wreszcie ołowiu, np. brąz cynowo-ołowiowy, o zawartości 5 % cyny, 5 % cynku i 5 % ołowiu ma cechę B-555. Natomiast brązy np. aluminiowe mają po literze B drugą jeszcze literę A /aluminium/, po której następuje dopiero liczba formowana w sposób podany wyżej.

1.1. Własności chemiczne, fizyczne i technologiczne

Własności chemiczne

Oporność na korozję brązów cynowych jest nieco większa niż odporność miedzi. Brązy te są odporne na działanie zwykłej lub słonej wody, roztworów obojętnych soli, kwasu siarkowego w mniejszych stężeniach, poza tym są odporne na działanie ko-

rozji atmosferycznej oraz CO_2 , H_2S , SO_2 , ulegają natomiast korozji HNO_3 , HCl oraz roztworów silnych zasad. Pod wpływem czynników atmosferycznych przedmioty z brązów cynowych powlekają się piękną patyną. Wzrost zawartości cyny zwiększa odporność na korozję atmosferyczną. Dodatki fosforu zwiększają odporność na korozję pod wpływem wody morskiej i zwykłej. Dodatki cynku i ołowiu odporność te zmniejszają, powodując ponadto dużą podatność na erozję kawitacyjną /2/.

Rozpuszczanie brązów prowadzi się w mieszaninie kwasów: azotowego i solnego na gorąco.

Własności fizyczne

Ze zwiększaniem zawartości cyny brązy cynowe zmieniają swą barwę od różowej - odpowiadającej czystej miedzi, poprzez białą /80 % Cu/, do matowo-białej /40 % Cu/.

Ciężar właściwy grupy brązów cynowych w zależności od składu zawiera w granicach 8,65-9,3 g/cm^3 .

Temperatura topnienia zależnie do składu chemicznego od 1050 - 930 $^{\circ}\text{C}$ ^{1/}. Przewodność cieplna brązu wynosi około 0,3768 J na $\text{m} \cdot \text{s} \cdot ^{\circ}\text{C}$, w temperaturze 15 $^{\circ}\text{C}$ i 0,5442 J na $\text{m} \cdot \text{s} \cdot ^{\circ}\text{C}$, w temperaturze 200 $^{\circ}\text{C}$ /8/.

Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej: od $17,31 \cdot 10^{-6}$ do $17,51 \cdot 10^{-6} \frac{1}{^{\circ}\text{C}}$.

Właściwości technologiczne

Brązy cynowe są dobrze lejne, skrawalne i spawalne, bardzo odporne na ścieranie, korozję i wpływ temperatury do 250 $^{\circ}\text{C}$, skłonne do zagazowania. Ze względu na nieco słabsze właściwości odlewnicze nie nadają się na odlewy ciśnieniowe i są mniej przydatne niż inne stopy miedzi na odlewy kokilowe. Głównym jednak ograniczeniem szerokiego stosowania brązów cynowych jest deficyt cyny na rynkach światowych. Brązy cynowe charakteryzują się stosunkowo wysoką temperaturą topnienia i odlewania, skłonnością do absorpcji zanieczyszczeń gazotwórczych, a w szczegól-

1/ W układzie SI 1050 - 930 $^{\circ}\text{C}$ = 1323 - 1203 K

ności wodoru, dużą rozpuszczalnością tlenu i szerokim zakresem krzepnięcia. Natomiast te stopy miedzi są mniej narażone na straty z przyczyny zgaru i nazażuzlenia.

Azot, dwutlenek węgla i tlenek węgla - nie rozpuszczają się praktycznie w brązach cynowych. Wodór rozpuszcza się odwracalnie. SO_2 rozpuszcza się i tworzy związki chemiczne SnO_2 i Cu_2S .

Tlen tworzy w brązach cynowych połączenie SnO_2 .

Pod względem podatności na utlenianie brązy można podzielić na trzy grupy. Do pierwszej, najsilniej utleniającej się, należą brązy cynowe, cynowo-fosforowe, ołowiowe i spiże /grupa Cu-Sn/. Do drugiej, mniej skłonnej do utleniania się, zalicza się brązy krzemowe /grupa Cu-Si/. Do trzeciej, z małymi skłonnościami do utleniania, zalicza się brązy aluminiowe /grupa Cu-Al/.

Technologia brązów specjalnych: stopu Cu-Al należy do trudnych, ze względu na skłonność tych brązów do tworzenia bardzo szkodliwego tlenku glinowego, dużą skłonność do absorpcji gazów, oraz do wzrostu ziarn. W celu podniesienia własności technologicznych i mechanicznych wprowadza się w charakterze dodatków stopowych, tworzących, oprócz glinu: żelazo, mangan, nikiel, rzadziej krzem. Dodatki te wprowadza się oddzielnie lub łącznie. Dodatek żelaza wpływa na zwiększenie drobnoziarnistości struktury, podwyższa wytrzymałość na rozciąganie i twardość. Nikiel - wywiera znaczny wpływ na podniesienie ogółu właściwości tych stopów. Podnosi przewodność cieplną i elektryczną, odporność na wysoką temperaturę, na korozję chemiczną. Dodatek manganu nadaje brązom własności ferromagnetyczne. Stopy zawierające mangan są odporniejsze na działanie wody zwykłej i morskiej. Dodatek krzemu - może być stosowany w celu zastępowania najcenniejszego dodatku tych brązów - niklu

Ołów sprzyja podwyższeniu własności ślizgowych, skrawalności i lejuści.

1.2. Zastosowanie brązów

Zastosowanie brązów jest bardzo wszechstronne. Stosuje się je do części maszyn, osprzętu, parowego i wodnego, łożysk, do aparatury chemicznej, w przemyśle okrętowym, papierniczym, lotniczym, górniczym i wielu innych /10, 7/.

Brąz B-101 jest odporny na korozję, ścieranie i duże obciążenie mechaniczne. Dzięki temu jest stosowany do budowy łożysk, wysokoobciążonych, szybkoobrotowych, narażonych na korozję. Brąz B-555 charakteryzuje się bardzo dobrą lejnością i skrawalnością, oraz odpornością na korozję i temperaturę do 225°C. Stosowany jest więc do budowy części maszyn, osprzętu aparatury pojazdów, silników i traktorów, podlegających korozji wody, ścieraniu i ciśnieniu do 25 atmosfer.

BA-1032 jest bardzo odporny na obciążenia statyczne, korozję, ścieranie i wysokie temperatury. Z tego względu jest stosowany w przemyśle komunikacyjnym, orkętowym /do budowy silnie obciążonych części maszyn, silników oraz osprzętu i aparatury narażonej na korozję oraz ścieranie przy równoczesnym obciążeniu mechanicznym/, lotniczym, chemicznym i górniczym.

1.3. Analityczne metody oznaczania składu chemicznego brązów

1.3.1. Metody wagowe

Metody wagowe, nazywane inaczej metodami grawimetrycznymi, stosuje się do oznaczania składników występujących w badanych próbkach w ilościach stosunkowo większych. Metody te wymagają długiego czasu na wykonanie | 5 | .

Zasadą oznaczania w metodzie wagowej jest określenie masy próbki i masy otrzymanego osadu, z których to danych wylicza się zawartość oznaczanego składnika.

1.3.2. Metody miareczkowe

W analizie miareczkowej zawartość oznaczanego składnika w badanym roztworze określa się mierząc objętość roztworu odczynnika o znanym stężeniu, które przereagowuje w stosunku stechiometrycznym z oznaczanym składnikiem | 5 | .

Metody miareczkowe dają w sprzyjających warunkach dużą dokładność oznaczania, są metodami szybszymi w wykonaniu i dlatego są dosyć często stosowane do analitycznego oznaczania składu stopów. Polskie Normy | 11 | podają wiele oznaczeń pierwiastków

metodami miareczkowymi, np.: jodometryczne oznaczanie cyny, chromianometryczne oznaczanie żelaza.

1.3.3. Metody spektrograficzne

Analiza ilościowa za pomocą spektrografu, opiera się na zależności natężenia promieniowania emitowanego o odpowiedniej długości fali do ilości danego pierwiastka w próbce. Widma próbek nieznanymi porównuje się z widmem wzorców. Z zaczerwienienia prążków wnosi się o ilościowym występowaniu danego pierwiastka. Spektrografia emisyjna ma szerokie zastosowanie w metalurgii i hutnictwie, dzięki łatwej wzbudzalności metali i ich stopów /1/.

1.3.4. Metody polarograficzne

Metody polarograficzne polegają na otrzymaniu krzywej /zapisanej na papierze fotograficznym lub krzywej zapisanej na papierze rejestratora/ zależności natężenia prądu od napięcia /1, 5/.

Polarografię stosuje się głównie do oznaczania małych zawartości składników w próbce - przede wszystkim do oznaczania zanieczyszczeń w stosunkowo czystych materiałach.

W stopach miedzi polarograficznie można oznaczać: Cu, Zn, Ni, Pb, Fe. W Polskich Normach podane jest oznaczenie ołowiu, metodą wyżej wymienioną ze względu na selektywność i bardzo dużą dokładność oznaczania.

1.3.5. Metody elektrolityczne

Metody elektrolityczne polegają na oznaczaniu pewnych pierwiastków metalicznych, które w odpowiednich warunkach dają się wydzielać ilościowo z roztworu na katodzie w postaci metalu lub na anodzie w postaci tlenku metalu. Ustalenie masy elektrody przed i po elektrolizie pozwala obliczyć masę oznaczanego pierwiastka /5/.

Metody elektrolityczne służą do oznaczania tych pierwiastków

w stopach, które występują w dużych ilościach.

Polskie Normy podają elektrolityczne oznaczanie miedzi. Metoda ta jest dosyć szybka, należy do metod najdokładniejszych i najczęściej stosowanych do oznaczeń miedzi.

1.3.6. Metody kolorymetryczne

Kolorymetria stanowi część spektrofotometrii absorpcyjnej, obejmującą zakres promieniowania widzialnego. Podstawą kolorymetrycznych metod oznaczania pierwiastków jest prosta zależność między intensywnością zabarwienia roztworu a stężeniem substancji w roztworze. Do kolorymetrycznego oznaczania wykorzystuje się barwę samego pierwiastka /jomu/ lub zabarwienie związku, w który przeprowadza się oznaczany pierwiastek.

W metodach fotoelektrycznych kolorymetrii korzysta się najczęściej z metody krzywej wzorcowej /krzywej analitycznej/, gdzie przy użyciu roztworów wzorcowych oznaczanego pierwiastka wykreśla się graficznie zależność między absorpcją a stężeniem roztworów. Z kolei mierzy się absorpcję roztworu badanego i na podstawie uzyskanej wartości absorpcji odczytuje się z krzywej wzorcowej natężenie oznaczanego składnika w roztworze kolorymetrycznym /3/.

Metody kolorymetryczne z zastosowaniem krzywej wzorcowej są metodami porównawczymi. Dokładność ich w znacznej mierze zależy od dokładnego i właściwego przygotowania roztworów wzorcowych oznaczanych pierwiastków.

Kolorymetryczne oznaczanie poszczególnych pierwiastków zwykle poprzedza oddzielenie ich od makroskładników próbki oraz rozdzielania ich od siebie. Do oddzielania i rozdzielania pierwiastków w analizie kolorymetrycznej stosuje się głównie metody strąceniowe, ekstrakcyjne, metody wykorzystujące różnice w lotności składników i metody z zastosowaniem wymiennicy jonowych. W strąceniowych metodach oddzielania pierwiastków wykorzystuje się różnice rozpuszczalności składników w roztworach wodnych. W przypadku śladowych ilości pierwiastków zależy na ich ilościowym wydzieleniu z roztworu, co osiąga się dzięki zastosowaniu nośników. Przy strąceniowym wydzieleniu makroskładników chodzi o to, aby wraz z dużą masą osadu makroskładnika

nie ulegały wytrąceniu z roztworu pierwiastki śladowe w wyniku zjawiska współstrącania. Kompleksowanie /maskowanie/ spełnia istotną rolę podczas strąceniowego oddzielania domieszek od makroskładników próbek. Pobiera się w tym celu odpowiedni odczynnik maskujący, który kompleksując główny składnik próbki nie przeszkadza ilościowemu wydzieleniu pierwiastków śladowych oraz nośnika.

Metody ekstrakcyjno-kolorymetryczne są uważane za korzystniejsze i chętniej się je stosuje. Kończąca postępowanie analityczne ekstrakcja zwiększa selektywność metody pozwalając na oddzielenie oznaczanego pierwiastka od przeszkadzających składników roztworu wodnego, dzięki różnicom w rozpuszczalności pierwiastków w dwu niemieszających się środowiskach ciekłych. Środowiskiem wyjściowym jest zwykle roztwór wodny. Drugą fazę stanowią rozpuszczalniki organiczne, nie mieszające się z wodą.

Systematyka układów ekstrakcyjnych wyróżnia, ze względu na mechanizm procesu ekstrakcji, związki wewnątrzkompleksowe z dwufunkcyjnymi odczynnikami organicznymi /np.: z ditizonem, z 8-hydroksychinoliną/, oraz układy oksoniowe z ligandami nieorganicznymi/ są to haloidkowe kompleksy metali, ekstrahowane przez rozpuszczalniki tlenowo-etry, wyższe alkohole/.

W metodach wykorzystujących lotność substancji za podstawę rozdzielania pierwiastków przyjmuje się różnice w prężności pary poszczególnych pierwiastków i ich związków. Metody te dotyczą głównie pierwiastków niemetalicznych i amfoterycznych, które wykazują dużą prężność pary w postaci elementarnej lub w postaci związków z haloidami, z wodorem i z tlenem.

W metodach z zastosowaniem wymiennicy jonowych stosuje się organiczne wymiennicze jonowe do rozdzielania jonów pierwiastków i do oddzielania makroskładników od mikroskładników, na zasadzie różnoimienności ładunków jonów oraz różnic w trwałości kompleksów pierwiastków i związanych z tym różnic we współczynnikach podziału.

1.4. Aparatura

1.4.1. Spektrofotometr

Pomiary wykonywano na spektrofotometrze na światło widzialne "SPEKOL" firmy Carl Zeiss, Jena /NRD/, rys. 1,

W skład spektrofotometru wchodzi następujące części:

- 1-źródło światła
- 2-kondensator
- 3-zwierciadło
- 4-przesłona wejściowa
- 5-soczewka achromatyzująca
- 6-siatka dyfrakcyjna
- 7-soczewka achromatyzująca
- 8-przesłona wyjściowa
- 9-kiuweta z badanym roztworem
- 10-fotoogniwo selenowe
- 11-skala długości fal do nastawiania siatki dyfrakcyjnej
- 12-wzmacniacz tranzystorowy
- 13-przyrząd pomiarowy

1.4.2. Polarograf

Polarograficzne oznaczanie ołowiu wykonywano na polarografie LP 60-PRAGA.

1.4.3. Miareczkowe oznaczanie siarki wykonywano przy pomocy zestawu do spalania substancji w tlenie w temperaturze 1200°C przedstawionego na rys. 2.

II. Część doświadczalna

1.0. Metody oznaczania pierwiastków i wyniki

1.1.1. Kolorymetryczne oznaczanie cyny - metoda z 8-hydroksychinoliną

Zasada oznaczania

8-hydroksychinolina /oksyna/



łatwo rozpuszczająca się w alkoholu, chloroformie, benzynie i wodnych roztworach kwasów mineralnych, jest powszechnie stosowana do ekstrakcji, jako 4 % roztwór w chloroformie. 8-hydroksychinolina w chloroformie, tworzy w środowisku kwaśnym, przy $\text{pH } 0,85 \pm 0,05$ połączenie chelatowe z cyną. Absorpcja 8-hydroksychinolinoliny z cyną wypada przy $\lambda = 435 \text{ nm}$. Kompleks cyny absorbuje również dobrze przy $\lambda = 385 \text{ nm}$, po uprzednim rozpuszczeniu oksynianu w kwasie.

Przy $\text{pH } 6,85 \pm 0,05$ kompleks cyny tworzy się całkowicie, nie jest konieczne stosowanie żadnych środków maskujących. 8-hydroksychinolina tworzy połączenie chelatowe z miedzią, ale dopiero przy $\text{pH } 6,0-9,1$ z żelazem /III/ i niklem przy $\text{pH } 7,5$, z glinem, manganem powyżej $\text{pH } 8$.

Oznaczanie cyny metodą z 8-hydroksychinoliną przy $\text{pH } 0,85 \pm 0,05$ jest wysoce specyficzne tylko dla cyny, utworzenie się kompleksu zachodzi prawie ze 100 % wydajnością [6, 13, 14, 15].

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ roztwór wzorcowy A:

Rozpuszcza się 1,000 g cyny w 50 ml stężonego kwasu siarkowego. Po rozpuszczeniu metalu ogrzewa się roztwór mocniej /dymienie kwasu siarkowego/ do wyklarowania się roztworu.

Ostudzony roztwór rozcieńcza się około 1 n kwasem siarkowym w kolbie miarowej o poj. 1 L.

1 ml roztworu A zawiera 1 mg Sn

b/ roztwór wzorcowy B:

Z roztworu A pobiera się 10 ml do kolbki miarowej o poj. 100 ml i dopełnia się 0,5 n roztworem kwasu siarkowego do kreski.

1 ml roztworu B zawiera 0,1 mg Sn

- c/ 8-hydroksychinolina, roztwór 4 % w chloroformie
- d/ kwas siarkowy stężony i jego roztwory: 1 n, 0,5 n
- e/ chloroform
- f/ chlerek amonowy, roztwór 20 %

Przygotowanie krzywej wzorcowej:

Do 5 kolbek miarowych o poj. 100 ml dodaje się kolejno po: 0; 1; 2; 4; 5, ml roztworu wzorcowego B, rozcieńczając wodą do 20-30 ml. Roztwory doprowadza się do pH $0,85 \pm 0,5$ kwasem siarkowym. Dokładne określenie pH jest możliwe przez zastosowanie pH-metru o wysokim stopniu precyzji /np. LBS-3A/. Następnie roztwory przenosi się do rozdzielaczy i dodaje się po około 10 ml roztworu kwasu siarkowego o pH 0,85. Dalsze postępowanie przebiega tak, jak w toku analizy próbek.

Wykonanie oznaczenia:

Do oznaczenia brano próbkę roztworu brązu, po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi, w ilości nie zawierającej więcej niż 200 mg cyny. Po doprowadzeniu do pH $0,85 \pm 0,05$ kwasem siarkowym, przenoszono roztwór do rozdzielacza, dodając jeszcze około 10 ml kwasu siarkowego o pH 0,85.

Następnie dodawano 1 ml chloroformu oraz 15 ml 8-hydroksychinoliny i mieszano. Po chwili dodawano 15 ml chloroformu i wytrząsano energicznie 1-2 minuty. Ekstrakcję powtarzano dwukrotnie dodając każdorazowo po 15 ml chloroformu. Po wymieszaniu roztworu, mierzono ekstynkcję jasnożółtego kompleksu przy długości fali, $\lambda = 436 \text{ nm}$, stosując roztwór ślepej próby jako odnośnik.

Wykonanie obliczenia:

Zawartość cyny /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \text{gdzie:}$$

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g

b - zawartość cyny, odczytana z krzywej wzorcowej, wg rys. 3

brąz B-555

E-0,050

1,0002 g brązu zawarty w 410 ml roztw. po elektr.oddziel.miedzi

0,0048 g - - - - - 2 ml - - - - -

$$X = \frac{0,250 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0048 \text{ g}} = \underline{5,200 \%}$$

brąz BA-1032

E-0,004

1,0004 g brązu zawarty w 380 ml roztw.po elektr.oddziel.miedzi

0,0520 g - - - - - 20 ml - - - - -

$$X = \frac{0,020 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0520 \text{ g}} = \underline{0,039 \%}$$

brąz B-101

E-0,100

1,0002 g brązu zawarty w 393 ml roztw.po elektr.oddziel.miedzi

0,0050 g - - - - - 2 ml - - - - -

$$X = \frac{0,520 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0050 \text{ g}} = \underline{10,400 \%}$$

Tab. 1.

Cechy brązu	Zaw. Sn [%]	Odważka [g]	Obj.roz.[ml]	Pobrana część roztw. [ml]
B-555	5,200	1	410	2
BA-1032	6,039	1	380	20
B-101	10,400	1	393	2

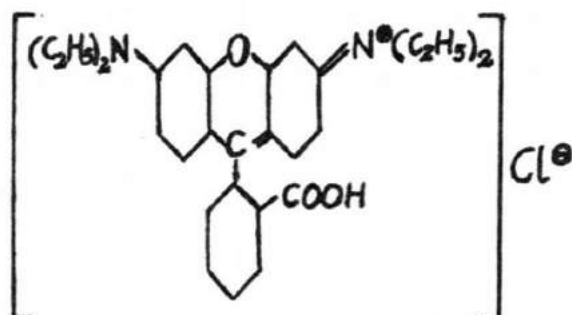
1.2. Kolorymetryczne oznaczanie antymonu - metoda rodaminu B

Zasada oznaczania

Elektroujemny kompleks chlorkowy antymonu $[\text{SbCl}_6]^-$

tworzy z rodaminą B, trudno rozpuszczalny w wodzie kompleks asocjacyjny, który doskonale ekstrahuje się benzenem lub eterem izopropylowym [3, 24] .

Fioletowoczerwone roztwory kompleksu w tych rozpuszczalnikach



są podstawą czułej kolorymetrycznej metody oznaczania antymonu. Maksymalna absorpcja kompleksu asocjacyjnego $/SbCl_6/^-$ z rodaminą B w benzenie wypada przy $\lambda = 565$ nm.

Do utlenienia Sb /III/ do Sb /V/ stosuje się w omawianej metodzie najczęściej siarczan cerowy. Ponieważ nadmiar ceru /IV/ mógłby utleniać rodaminę B, redukuje się go za pomocą hydroksyloaminy, która w warunkach reakcji nie redukuje Sb /V/.

Oznaczeniu antymonu przeszkadzają metale, których kompleksy chlorkowe dają podobne reakcje z rodaminą B. Żelazo /III/ można maskować kwasem fosforowym, ale lepsze rezultaty osiąga się przez ekstrakcyjne oddzielenie antymonu od innych metali, za pomocą benzenu lub eteru izopropylowego. Ta metoda ekstrakcyjno-kolorymetryczna odznacza się dużą czułością i selektywnością.

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ roztwór wzorcowy A:

Rozpuszcza się 2,7400 g winianu antymonylo-potasowego w kwasie solnym /1+1/ rozcieńcza się tym kwasem w kolbie miarowej do objętości 1 L.

1 ml roztworu A zawiera 1 mg Sb

b/ roztwór wzorcowy B:

Z roztworu A pobiera się 10 ml do kolbki miarowej o poj. 100 ml i dopełnia się do kreski kwasem solnym /1+1/.

1 ml roztworu B zawiera 0,1 mg Sb

d/ rodamina B, roztwór 0,02 % w 1 n HCl

e/ siarczan cerowy, roztwór 3 % w 1 n H_2SO_4

f/ chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 1 % - świeżo przygotowany

g/ benzen

Przygotowanie krzywej wzorcowej:

Do 5 kolbek miarowych o pojemności 100 ml dodaje się kolejno po: 1; 0; 2; 4; 3; ml roztworu wzorcowego C oraz tyle stężonego kwasu solnego, aby stężenie HCl w roztworze było 6 n. Następnie dodaje się 10 kropel roztworu $Ce /SO_4/2$ i kolejno dalej postępuje się tak jak w toku analizy próbki.

Wykonanie oznaczenia:

Do oznaczania pobierano roztworu brązu, po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi, zawierającą nie więcej niż 50 mg antymonu. Do badanego roztworu dodawano tyle stężonego kwasu solnego, aby stężenie HCl w roztworze było 6 n. Następnie dodawano 10 kropel roztworu $Ce/SO_4/2$ i mieszano. Po 2-3 minutach dodawano 10 kropel $NH_2OH.HCl$ i wymieszano. Po następnych 3 minutach od chwili dodania $NH_2OH.HCl$ dodawano 5 ml roztworu rodaminy B i rozcieńczano roztwór wodą tak, aby stężenie kwasu solnego wynosiło w nim 2 n. Roztwór przenoszono do rozdzielacza i wytrząsano z 2-3 porcjami benzenu /czas wytrząsania po 1 min/. Ekstrakty benzenowe przenoszono do kolbki miarowej o poj. 100 ml i do kreski uzupełniano benzenem. Absorbancję roztworu mierzono przy długości fali, $\lambda = 565$ nm, wobec benzenu jako odnośnika.

Wykonanie obliczenia:

Zawartość antymonu /X/ oblicza się w procentach wg wzo-

ru:

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \text{gdzie:}$$

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczenia części roztworu, g

b - zawartość antymonu odczytana z krzywej wzorcowej, wg rys. 4

brąz B-555

E-0,460

1,0002 g brązu zawarty w 410 ml roztw.po elektr.oddziel.miedzi

0,0240 g - - - - 10 ml - - - - - - - -

$$X = \frac{0,038 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0240 \text{ g}} = \underline{0,157 \%}$$

brąz BA-1032

E-0,085

1,0004 g brązu zawarty w 380 ml roztw.po elektr.oddziel.miedzi

0,2630 g - - - - 100 ml - - - - - - - -

$$X = \frac{0,0075 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,2630 \text{ g}} = \underline{0,002 \%}$$

brąz B-101

E-0,245

1,0002 g brązu zawarty w 393 ml roztw.po elektr.oddziel.miedzi

0,0250 g - - - - 10 ml - - - - - - - -

$$X = \frac{0,020 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0250 \text{ g}} = \underline{0,080 \%}$$

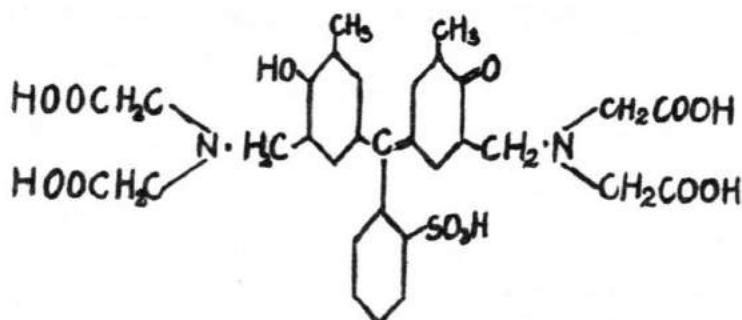
Tab. 2.

Cecha brązu	Zaw.Sb[%]	Odważka [g]	Obj.roz. [ml]	Pobrana część roz. [ml]
B-555	0,157	1	410	10
BA-1032	0,002	1	380	100
B-101	0,080	1	393	10

1.3. Kolorymetryczne oznaczanie bizmutu - metoda oranżu ksyleneolowego

Zasada oznaczania

Oranż ksyleneolowy



tworzy z jonami bizmutu w kwaśnym środowisku różowy kompleks, rozpuszczalny w wodzie, stanowiący podstawę kolorymetrycznej metody oznaczania bizmutu [3, 16].

Maksymalna absorpcja roztworu oranżu ksyleneolowego z bizmutem wypada przy $\lambda = 540$ nm, sam odczynnik wykazuje maksimum absorpcji przy około 440 nm. Zabarwienie kompleksu jest trwałe w czasie.

Przeszkadzające oznaczaniu bizmutu żelazo /III/ redukuje się do Fe /II/ kwasem askorbinowym. Za pomocą kwasu cytrynowego maskuje się Sn i Sb, dające barwne reakcje z oranżem ksyleneolowym. Analizowany roztwór nie może zawierać chlorków, bromków ani jodków, gdyż nastąpiłby rozkład kompleksu bizmutu z oranżem.

Metoda ta jest bardzo czuła w porównaniu z innymi metodami oznaczeń bizmutu.

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ roztwór wzorcowy A:

Rozpuszcza się 0,2321 g azotanu bizmutu, pięciowodnego w 100 ml kwasu azotowego /1+3/ i rozcieńcza się wodą w kolbie miarowej do poj. 1 L.

1 ml roztworu A zawiera 0,1 mg Bi

b/ roztwór wzorcowy B:

Z roztworu A pobiera się 10 ml do kolbki miarowej o poj. 100 ml i do kreski dopełnia się 0,01 n roztworem kwasu azotowego.

1 ml roztworu B zawiera 0,01 mg Bi

c/ oranż ksylenolowy, roztwór 0,04 % w 0,1 n roztworze kwasu siarkowego

d/ kwas askorbinowy, roztwór 2 %, świeżo przygotowany

e/ kwas cytrynowy, roztwór 10 %

f/ kwas azotowy stężony i jego roztwór /1+3/; 0,01 n

g/ kwas siarkowy 0,1 n roztwór

h/ kwas solny stężony i jego roztwór /1+4/

i/ amoniak

Przygotowanie krzywej wzorcowej:

Do 5 kolbek miarowych o poj. 24 ml dodaje się kolejno po: 0; 1; 2; 3; 4; ml roztworu wzorcowego B. Rozcieńczonym kwasem solnym doprowadza się roztwór do pH około 1, dodaje się 2 ml roztworu kwasu askorbinowego, 1 ml roztworu kwasu cytrynowego i kolejno dodaje się dalej te same odczynniki co w toku analizy.

Wykonanie oznaczenia:

Próbkę brązu rozpuszczono wstępnie stężonym kwasem azotowym. Po zakończeniu burzliwej reakcji powstały nierozpuszczony osad rozpuszczono w 10-15 ml mieszaniny kwasów: azotowego i solnego /5+2/. Otrzymany roztwór zobojętniano amoniakiem, z nadmiarem. W przypadku, gdy w oznaczanym brązie znajduje się żelazo, będzie ono służyło za nośnik /16/, na którym będą osadzać się kolejno śladowe ilości bizmutu w postaci wodorotlenku. Osadzanie przeprowadza się z gorącego roztworu. Gdy w oznaczanym brązie nie ma żelaza, należy dodać nośnika, którym może być chlorek żelazawy, uwodniony /parę kryształków chlorku żelazawego rozpuszcza się w 2-5 ml wody/.

Po dodaniu do zobojętnionego roztworu nośnika, strącony osad sączono. Osad przemywano wielokrotnie wodą z amoniakiem /1+15/, aż do zaniku jonów miedzi w przesączu.

Tak oczyszczony osad rozpuszczano ponownie w rozcieńczonym kwasie solnym /1+4/, doprowadzając pH roztworu do około 1.

Roztwór odparowywano do ilości 10-15 ml i przeniesiono do kolbki miarowej o poj. 25 ml. Następnie dodawano kolejno: 2 ml roztworu kwasu askorbinowego /w celu zamaskowania żelaza/, 1 ml roztworu kwasu cytrynowego, a po 2-3 minutach 5 ml oranżu ksylenolowego. Do kreski roztwór uzupełniono 0,1 n roztworem kwasu siarkowego i wymieszano. Ekstynkcję badanego roztworu mierzono przy długości fali, $\lambda = 545 \text{ nm}$, stosując jako nośnik roztwór ślepej próby.

Wykonanie obliczenia:

Zawartość bizmutu /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \text{gdzie:}$$

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g

b - zawartość bizmutu, odczytana z krzywej wzorcowej, wg rys. 5

brąz B-555

E-0,480

1,0008 g brązu zawarty w 20 ml roztworu
całość do analizy

$$X = \frac{0,051 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1,0008 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,005 \%}$$

brąz BA-1032

E-0,180

1,0002 g brązu zawarty w 20 ml roztworu
całość do analizy

$$X = \frac{0,010 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1,0002 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,019 \%}$$

Brąz B-101

E-0,130

1,0003 g brązu zawarty w 20 ml roztworu
całość do analizy

$$X = \frac{0,014 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{1,0003 \text{ g}} = \underline{0,001 \%}$$

Tab. 3.

Cecha brązu	Zaw. Bi [%]	Odważka [g]	Obj. roz. [ml]	Pobrana część roz. [ml]
B-555	0,005	1	20	całość
BA-1032	0,002	1	20	całość
B-101	0,001	1	20	całość

1.4. Kolorymetryczne oznaczanie cynku - metoda ditizonowa

Zasada oznaczania

Ditizonowa metoda oznaczania cynku należy do najczulszych metod kolorymetrycznych. Molowy współczynnik absorpcji ditizonianu cynku w roztworze CCl_4 /przy $\lambda_{\text{max.}} = 538 \text{ nm}$ /, wynosi 92600. Podczas wytrząsania wodnego roztworu /pH 4-11/, zawierającego jony cynku, z czterochlorkowym roztworem ditizonu, tworzy się rozpuszczalny w CCl_4 ditizonian cynku, przy czym warstwa rozpuszczalnika organicznego zmienia swe zabarwienie z zielonego na różowe. Ekstrakcja cynku do fazy organicznej przebiega stosunkowo powoli.

Środkiem maskującym /przy pH 4,0-5,5/ miedź, bizmut, ołów i nikiel jest tiosiarczan sodowy, który z tymi metalami tworzy trwałe kompleksy.

W obecności żelaza i glinu, przed przystąpieniem do ekstrakcji cynku ze środowiska octanowego, dodaje się do roztworu badanego winianu lub cytrynianu.

Przy odpowiednim doborze pH i środków maskujących metoda ditizonowa jest specyficzna dla cynku /3, 6/.

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ roztwór wzorcowy A:

Rozpuszcza się 1,000 g cynku metalicznego w 15 ml HCl /1+1/ i rozcieńcza się wodą w kolbie miarowej do 1 l.
1 ml zawiera 1 mg cynku

b/ roztwór wzorcowy B:

Z roztworu wzorcowego A pobiera się 10 ml do kolbki miarowej o poj. 100 ml i dopełnia się wodą do kreski.
1 ml zawiera 0,1 mg cynku.

c/ ditizon, roztwór 0,002 % w czterochlorku węgla:

Rozpuszcza się 50 mg odczynnika /musi być "aktywnym", tzn. nieutleniony/ w 100 ml czterochlorku węgla i przesącza się roztwór przez sącdek z bibuły do rozdzielacza o poj. 500 ml. Zielony, czterochlorkowy roztwór wytrząsa się ze 100 ml amoniaku /1+50/. Powstaje rozdział faz: brunatną warstwę czterochlorku zawierającą dwufenyloctylokarbodwuazon /produkt utlenienia ditizonu/ odrzuca się, natomiast pomarańczowy, amoniakalny roztwór ditizonu zakwasza się 1 n roztworem kwasu solnego i wytrząsa się ponownie z 200 ml czterochlorku węgla do odbarwienia się fazy wodnej. Zielony czterochlorkowy roztwór ditizonu rozcieńcza się rozpuszczalnikiem do objętości 500 ml i przechowuje w ciemnej butli pod warstwą 2 n roztworu kwasu siarkowego. W ten sposób otrzymuje się $H_2Dz-0,01\%$ roztwór w czterochlorku węgla. Chcąc uzyskać roztwór roboczy $0,002\% H_2Dz$, pobiera się 10 ml $H_2Dz 0,01\%$ dopełniając do 50 ml rozpuszczalnikiem.

d/ bufor octanowy o pH 4,7

Rozpuszcza się w wodzie 8 g octanu sodowego i 6 g kwasu octowego lodowatego i dopełnia się wodą do 50 ml.
Roztwór należy przechowywać w butli polietylenowej.

e/ tiosiarczan sodowy, roztwór 10 % - przechowuje się w butli polietylenowej

f/ amoniak, roztwór /1 kropla stężonego amoniaku w 25 ml wody/

g/ czterochlorek węgla

h/ kwas solny, roztwór /1+1/

i/ kwas siarkowy, roztwór 2 n

j/ winian sodowo-potasowy, roztwór 20 %

Przygotowanie krzywej wzorcowej:

Do 4 kolbek miarowych o poj. 200 ml lub od razu do rozdzielacza o poj. 200 ml dodaje się kolejno po: 1; 4; 8; 10; ml roztworu wzorcowego B, dodaje się 10-15 ml wody, lekko zakwaszając, aby roztwór miał pH 2-3. Następnie dodaje się kolejno: 5 ml roztworu winianu sodowo-potasowego, 5 ml bufcru octanowego, 5 ml roztworu tiosiarczanu sodowego i wytrząsa się porcjami roztworu ditizonu w czterochlorku węgla. Dalej postępuje się analogicznie jak w toku analizy.

Wykonanie oznaczenia:

Pobierano próbkę roztworu brązu, otrzymaną po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi, do rozdzielacza o poj. 250 ml. Roztwór zalkalizowano do pH 3-2, a następnie dodawano: 5 ml roztworu winianu sodowo-potasowego, 5 ml buforu octanowego, 5 ml roztworu tiosiarczanu i wytrząsano porcjami roztworu ditizonu w czterochlorku węgla; wytrząsano tak długo, aż zielona warstwa czterochlorkowa przestanie zmieniać swe zabarwienie. Wytrząsanie każdej porcji trwa do 2 min. i musi być bardzo energiczne. Połączone ekstrakty wytrząsano z dwiema 5-mililitrowymi porcjami roztworu do przemywania. Za pomocą rozcieńczonego amoniaku odmywano z warstwy czterochlorkowej wolny ditizon. Różowy roztwór ditizonianu cynku sączono przez sączek z bibuły, przemywając osad roztworem ditizonu i czterochlorku węgla. Tak otrzymany roztwór przenoszono /całość lub pewną jego część/ do

kolbki miarowej o poj. 100 ml. Ekstynkację badano przy długości fali $\lambda = 538$ nm, stosując rozpuszczalnik jako nośnik.

Wykonanie obliczenia:

Zawartość cynku /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \text{gdzie:}$$

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g

b - zawartość cynku odczytana z krzywej wzorcowej, wg. rys. 6

brąz B-55

E-0,500

1,0002 g brązu zawarty w 410 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,0214 g brązu zawarty w 10 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,999 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0214 \text{ g}} = \underline{4,623 \%}$$

brąz BA-1032

E-0,110

1,0004 g brązu zawarty w 380 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,2631 g brązu zawarty w 100 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,220 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,2631 \text{ g}} = \underline{0,084 \%}$$

brąz B-101

E-0,055

1,0002 g brązu zawarty w 393 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,2544 g brązu zawarty w 100 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,110 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,2544 \text{ g}} = \underline{0,043 \%}$$

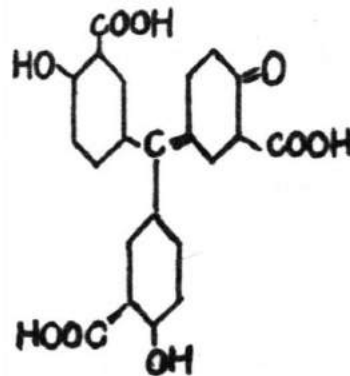
Tab. 4.

Cecha brązu	Zaw. Zn [%]	Odważka [g]	Obj.rez. [ml]	Pobrana część rez. [ml]
B-555	4,623	1	410	10
B-1032	0,084	1	380	100
B-101	0,043	1	393	100

1.5. Kolorymetryczne oznaczanie glinu - metoda aluminowa

Zasada oznaczania

Aluminon /sól trójamonowa kwasu aurynotrójkarboksylowego/



jest barwnikiem trójfenyloetanowym, rozpuszczalnym w słabo kwaśnych i obojętnych roztworach z żółtobrunatnym zabarwieniem, które po zalkalizowaniu roztworu przechodzi w blade żółte. W środowisku octanowym /pH 5,0-5,5/ odczynnik tworzy z jonami Al czerwono zabarwiony, trudno rozpuszczalny w wodzie związek, który przy małych stężeniach glinu i w obecności koloidu ochronnego stanowi podstawę kolorymetrycznego oznaczania glinu. Maksymalna absorpcja roztworu aluminomu z Al wypada przy $\lambda_{\text{max.}} = 525 \text{ nm}$.

Przeszkadzające oznaczaniu żelazo /III/ redukuje się do żelaza /II/ kwasem askorbinowym lub kwasem tioglikolowym. Małe ilości miedzi maskowane są przez tiosiraczany; znajdujące się miedź w dużej ilości powinna być oddzielona elektrolitycznie [3, 18].

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ roztwór wzorcowy A:

Rozpuszcza się 0,1769 g azynu $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ w wodzie z dodatkiem 5 ml H_2SO_4 i rozcieńcza się wodą w kolbie miarowej do obj. 1 l.

1 ml roztworu A zawiera 0,1 mg Al

b/ roztwór wzorcowy B:

Z roztworu A pobiera się 10 ml do kolbki miarowej o poj. 100 ml i do kreski uzupełnia się 0,01 n roztworem H_2SO_4 1 ml roztworu B zawiera 0,01 mg Al.

c/ aliminon / 4 / , roztwór 0,1 %:

Rozpuszcza się 100 mg aluminium w wodzie z dodatkiem 10 ml 1 % roztworu kwasu benzoowego w metanolu i roztwór dopełnia się wodą do 100 ml.

Odczynnik przechowuje się w ciemnej butelce i używa się po upływie 6-7 dni od dnia przygotowania.

d/ octan amonu, roztwór 25 %

e/ kwas askorbinowy, roztwór 1 %

f/ żelatyna, roztwór 1 %; rozpuszcza się 1 g żelatyny w wodzie z dodatkiem 10 ml 1 % roztworu kwasu benzoowego w metanolu i dopełnia się roztwór wodą do kreski.

Przygotowanie kryzwey wzorcowej:

Do 5 kolbek miarowych o poj. 50 ml dodaje się kolejno po: 0; 1; 2; 3; 4; ml roztworu wzorcowego B. Roztwory doprowadza się do pH około 1, dodaje się 2 ml 1 % roztworu kwasu askorbinowego i dalej oznaczanie prowadzi się tak, jak w toku wykonywania oznaczania analizowanej próbki.

Wykonanie oznaczenia:

Do analizy brano próbkę roztworu brązu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi, nie zawierającej więcej niż 80 mg Al. Roztwór doprowadzono do pH około 1 i przenoszono do kolbki miarowej o poj. 50 ml, dodając 2 ml 1 % roztworu kwasu askorbinowego. Po 5 minutach dodawano 5 ml roztworu żelatyny. 5 ml roztworu octanu amonu, rozcieńczono próbkę wodą do około 35 ml, dodawano 10 ml aluminium i po wymieszaniu wstawiono kolbkę na 10 minut do gorącej /wrzącej/ łaźni wodnej. Po ostudzeniu kolbki z barwnym roztwoem dopełnia się kolbkę wodą do kreski i po wymieszaniu mierzy absorpcję czerwonego roztworu przy długości fali, $\lambda = 525 \text{ nm}$, stosując jako odnośnik roztwór ślepej próby.

Wykonanie oznaczenia:

Zawartość glinu /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \text{gdzie:}$$

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g

b - zawartość glinu, odczytana z krzywej wzorcowej, wg rys. 7

brąz B-555

E-0,050

1,0002 g brązu zawarty w 410 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,0480 g brązu zawarty w 20 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,005 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,0480 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,010 \%}$$

brąz BA-1032

E-0,510

1,0004 g brązu zawarty w 380 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,0005 g brązu zawarty w 0,2 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,054 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0005 \text{ g}} = \underline{10,800 \%}$$

brąz B-101

E-0,050

1,0002 g brązu zawarty w 393 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,0500 g brązu zawarty w 20 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,005 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0500 \text{ g}} = \underline{0,010 \%}$$

Tab. 5.

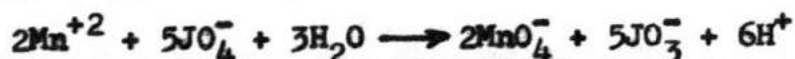
Cecha brązu	Zaw. Al [%]	Odważka [g]	Obj. roz. [ml]	Pobrana część roz. [ml]
B-555	0,010	1	410	20
BA-1032	10,800	1	380	0,2
B-101	0,010	1	303	20

1.6. Kolorymetryczne oznaczanie manganu - metoda nadjodanowa

Zasada oznaczania

Jony manganawe są utleniane w środowisku kwaśnym przez silne utleniacze do zabarwionych na fioletowo jonów nadmanganowych MnO_4^- , co stanowi podstawę kolorymetrycznej metody oznaczania manganu /5, 5, 17/.

Przebieg reakcji z nadjodanem potasowym przedstawia równanie:



Trwałość roztworu przy użyciu nadjodanu potasowego jako utleniacza jest nieograniczona.

Oznaczaniu manganu przeszkadzają obecne w roztworze badanym substancje redukujące a także chlorki. Usuwa się je wstępnie przez odparowanie badanego roztworu z kwasem siarkowym do białych dymów.

Jony żelazowe przeprowadza się w bezbarwny kompleks za pomocą kwasu fosforowego.

Metoda nadjodanowa oznaczania manganu należy do mniej czułych metod kolorymetrycznych, lecz jest jedną z metod, gdzie niekoniieczne jest stosowanie cyjanku jako środka maskującego. Molowy współczynnik absorpcji przy $\lambda = 520$ nm wynosi 2400.

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ roztwór wzorcowy A:

rozpuszcza się 2,7400 g $MnSO_4$ bezwodnego, w wodzie z dodatkiem 1 ml stężonego H_2SO_4 i rozcieńcza się roztwór wodą w kolbie miarowej do objętości 1 l;

1 ml roztworu A zawiera 1 mg Mn

Uwaga! Bezwodną sól $MnSO_4$ otrzymuje się przez wysuszenie w temperaturze około $150^\circ C$, a potem wyprażenie w temperaturze około $400^\circ C$ $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ / 11/.

b/ roztwór wzorcowy B:

Pobiera się 10 ml roztworu wzorcowego A do kelby miarowej o obj. 100 ml i rozcieńcza się wodą do kreski,

1 ml roztworu B zawiera 0,1 mg Mn

c/ mieszanina kwasów: 450 ml nasyconego roztworu kwasu borowego i 50 ml kwasu fluorowodorowego

d/ kwas borowy, roztwór nasycony

e/ kwas fluorowodorowy, roztwór 40 %

f/ kwas azotowy stężony i jego roztwór /1+4/

g/ kwas fosforowy

h/ kwas siarkowy

i/ nadjodan potasowy

j/ azotyn sodowy, roztwór 5 %

Przygotowanie krzywej wzorcowej:

Do 5 kolbek stożkowych o poj. 300 ml dodaje się kolejno po: 0,5 g miedzi, 15 ml mieszaniny kwasów, 15 ml wody, 15 ml kwasu azotowego /1+4/ i 5 ml kwasu fosforowego. Próbkę rozpuszcza się najpierw na chłodno, a potem ogrzewa do temp. 80-90°C aż do rozpuszczenia całkowitego miedzi i odpędzenia tlenków azotu. Roztwory ochładza się do temperatury pokojowej. Następnie kolejno do kolb dodaje się: 0; 1; 4; 8; 12; ml wzorcowego roztworu manganu B, uzupełnia wodą do objętości 50 ml i dodaje się po 0,3 g nadjodanu potasowego. Roztwory ogrzewa się do wrzenia i gotuje przez 5 minut, a następnie utrzymuje się te roztwory w temp 90°C przez 15 minut. Po oziębieniu do temperatury pokojowej, roztwory przenosi się do kolb miarowych o poj. 100 ml, dopełniając wodą do kreski. Po dokładnym wymieszaniu bada się ekstynkcję roztworów w kwietach, przy $\lambda = 520 \text{ nm}$ względem roztworu nie zawierającego wzorca.

Wykonanie oznaczenia:

Odważoną próbkę brązu, przenoszono do kolby stożkowej o pojemności 300 ml i rozpuszczano tak, jak próbki miedzi w przygotowywaniu krzywej wzorcowej. Roztwór analizowany ogrzewano do temp. 80-90°C aż do całkowitego rozpuszczenia próbki i odpędzenia tlenków azotu. Roztwór po rozpuszczeniu oziębiono do temperatury pokojowej.

W przypadku brązów zawierających ponad 0,3 % Mn należy dodać do rozpuszczania 20-25 ml kwasu azotowego i 7-9 ml kwasu fosforowego.

Roztwór po oziębieniu uzupełniono wodą do 50 ml, dodawano 0,3 g nadjodanu potasowego i ogrzewano do wrzenia, gotując przez następne 5 minut, a następnie utrzymując temperaturę 90°C przez 15 minut. Po oziębieniu, roztwór przenoszono do kolby miarowej o poj. 100 ml dopełniając wodą do kreski.

W zależności od zawartości manganu do dalszego oznaczania po-

biera się cały roztwór lub jego część,

Z kolby miarowej o poj. 100 ml, w której znajduje się gotowy do analizy roztwór, pobiera się do suchej zlewki kilka ml roztworu i dodaje kilka kropel roztworu azotynu sodowego do zupełnego zaniku fioletowoczerwonego zabarwienia. Ekstynckję analizowanej próbki prowadzono przy długości fali $\lambda = 520$ nm względem roztworu zredukowanego w zlewce.

Obliczanie wyników:

Zawartość manganu /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \text{gdzie:}$$

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g

b - zawartość manganu odczytana z krzywej wzorcowej, wg rys. 8

Brąz B-555 E-0,030

1,0000 g brązu zawarty w 100 ml roztworu
całość analizowana

$$X = \frac{0,1000 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,010 \%}$$

brąz BA-1032 E-0,310

1,0006 g brązu zawarty w 100 ml roztworu
0,0500 g - - - - 5 ml - -

$$X = \frac{0,930 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,050 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{1,860 \%}$$

brąz B-101 E-0,035

1,0005 g brązu zawarty w 100 ml roztworu
całość analizowana

$$X = \frac{0,110 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,011 \%}$$

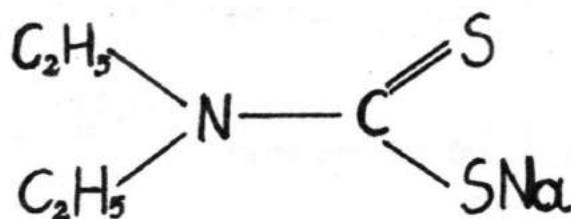
Tab. 6.

Cecha brązu	Zaw. Mn [%]	Odwaga [g]	Obj. roz. [ml]	Pobrana część roz. [ml]
B-555	0,010	1	100	całość
BA-1032	1,860	1	100	5
B-101	0,011	1	100	całość

1.7. Kolorymetryczne oznaczanie miedzi - metoda dwutiokarbaminowa

Zasada oznaczania

Wodny roztwór dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego /Na-DDTK/



dodany do roztworu /pH 4-11/ zawierającego małe ilości jonów miedzi /II/, wywołuje żółtobrunatne zabarwienie pochodzące od koloidowego rozproszonego, trudno rozpuszczalnego, wewnętrznego kompleksu miedzi.

Częściej stosuje się dokładniejszy i bardziej czuły ekstrakcyjny wariant metody, wykorzystując rozpuszczalność kompleksu w rozpuszczalnikach organicznych, np. : w CCl_4 , CHCl_3 . Ekstrakcja karbaminianu miedzi przebiega łatwo, a roztwory są dość trwałe [3, 22] .

Maksymalna absorpcja czterochlorkowego roztworu kompleksu wypada przy $\lambda = 436 \text{ nm}$.

Środkiem maskującym żelazo, mangan i nikiel jest wersenian sodowy /EDTA/. W środowisku winianowym lub cytrynianowym przy

pH 8-9 odczynnik ten maskuje wyżej wymienione metale, a również ołów i cynk, które z DDTK tworzą kompleksy bezbarwne.

EDTA nie maskuje bizmutu i dlatego z ekstraktu zawierającego karbaminiany miedzi i bizmutu należy wyekstrahować bizmut roztworem 6 n kwasu solnego /czas wytrząsania 30 sekund/.

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ roztwór wzorcowy A:

rozpuszcza się 3,9280 g siarczamu miedziowego, pięciowodnego w wodzie z dodatkiem 1 ml stężonego kwasu siarkowego i rozcieńcza się wodą do kreski w kolbie miarowej o poj. 1 l.

1 ml roztworu A zawiera 1 mg Cu

b/ roztwór wzorcowy B:

z roztworu A pobiera się 10 ml do kolby miarowej o poj. 100 ml i rozcieńcza się wodą do kreski

1 ml roztworu B zawiera 0,1 mg Cu

c/ dwuetylodwutiokarbaminian sodowy /Na-DDTK/ roztwór 0,1 %, doprowadzony amoniakiem do pH około 8,5

d/ wesenian sodowy, roztwór 0,1 molowy /ok. 3,7 %/

f/ winian sodowo-potasowy, roztwór 20 %

f/ amoniak

g/ czterochlorek węgla

h/ kwas solny, roztwór 5 n

Przygotowanie krzywej wzorcowej:

Do 6 kolbek miarowych o poj. 200 ml dodaje się kolejno po: 0; 1; 2; 3; 4; 8; ml roztworu wzorcowego B, rozcieńcza się wodą do 20 ml, a następnie dodaje się 5 ml roztworu winianu

Na-K, a następnie postępuje się tak jak w toku analizy.

Wykonanie oznaczenia:

Pobraną próbkę miedzi rozpuszcza się w 15 ml roztworu kwasu azotowego /1+1/, gotując w celu rozpuszczenia brązu i odpędzenia tlenków azotu. Otrzymany roztwór rozcieńczano wodą w kolbce miarowej. Do analizy brano pewną część roztworu brązu. Do badanego roztworu dodawano 5 ml roztworu winianu sodowo-potasowego, 5 ml roztworu wesenianu sodowego, a następnie po zobojętnieniu amoniakiem do pH około 8,5 dodawano 5 ml roztworu Na-DDTK. Roztwór przenoszono do rozdzielacza i wytrząsano z czterochlorkiem węgla około 1 minuty. Ekstrakcję powtórzono dwukrotnie z porcją czterochlorku węgla. Z połączonych ekstraktów, zawierających karbaminiany miedzi i bizmutu ekstrahuje się bizmut roztworem 5 n kwasu solnego w ciągu 30 sekund. Otrzymany ekstrakt karbaminianu miedzi uzupełnia się rozpuszczalnikiem do kreski w kolbce miarowej o poj. 50 ml. Ekstynkcję kompleksu mierzono przy długości fali, $\lambda = 436 \text{ nm}$, stosując czterochlorek węgla jako odnośnik.

Wykonanie obliczenia:

Zawartość miedzi /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \text{gdzie:}$$

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g

b - zawartość miedzi, odczytana z krzywej wzorcowej, wg rys. 9

brąz B-555

E-0,560

0,1001 g brązu zawarty w 44 ml roztworu

0,0022 g brązu - - - - 1 ml - -

$$X = \frac{1,920 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,0022 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{84,680 \%}$$

brąz BA-1032

E-0,560

0,1003 g brązu zawarty w 50 ml roztworu

0,0020 g - - - - 1 ml - -

$$X = \frac{1,670 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,0020 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{83,500 \%}$$

brąz B-101

E-0,530

0,1003 g brązu zawarty w 56 ml roztworu

0,0018 g - - - - 1 ml - -

$$X = \frac{1,570 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,0016 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{88,200 \%}$$

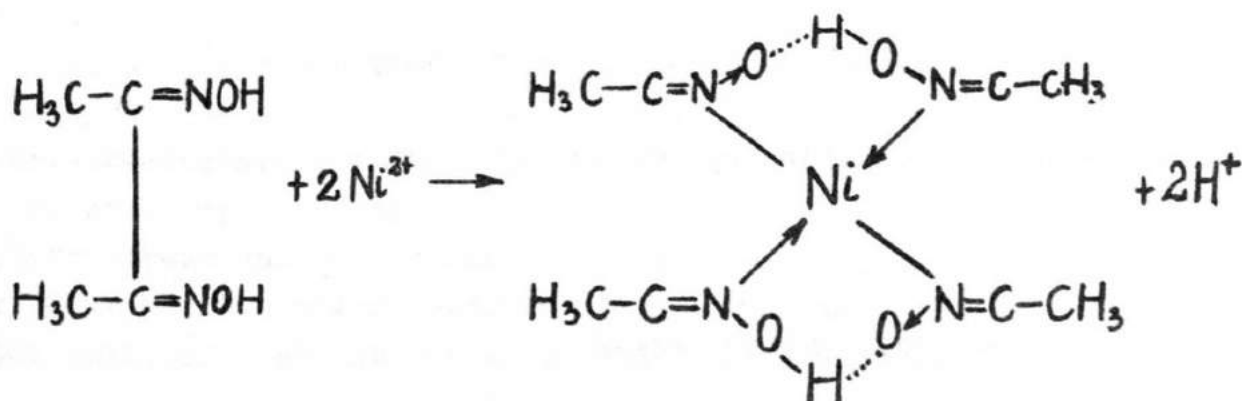
Tab. 7.

Cecha brązu	Zaw. Cu [%]	Odważka [ml]	Obj. roz. [ml]	Pobrane część roz. [ml]
B-555	84,680	0,1	44	1
BA-1032	83,500	0,1	50	1
B-101	88,200	0,1	56	1

1.8. Kolorymetryczne oznaczanie niklu - metoda dwumetyloglioksynowa

Zasada oznaczania

Dwumetyloglioksyn tworzy z jonami niklu, w środowisku obojętnym lub amoniakalnym, różowy kłaczkowaty osad.



Wewnętrzny kompleks chelatowy, jakim jest dwumetyloglioksymian niklu, rozpuszcza się w chloroformie i innych niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych. Ekstrakcję Ni/HDM/2 wykorzystuje się przede wszystkim do ekstrakcyjnego oddzielania niklu. Maksymalna absorpcja dwumetyloglioksymianu niklu wypada przy $\lambda_{\text{max.}} = 445 \text{ nm}$.

Wstępna ekstrakcja niklu chloroformem pozwala oddzielić nikiel od większych ilości Cu, Fe, Al i Mn. Obecność hydroksyloaminy zapewnia ilościowe przejście niklu do fazy rozpuszczalnika organicznego oraz zapobiega ujemnemu wpływowi miedzi i manganu. Środkiem utleniającym jest najczęściej stosowany: nadsiarczan potasu oraz woda bromowa.

Metoda dwumetyloglioksymowa [3, 6, 23] oznaczania niklu jest uważana za mniej czułą np.: w porównaniu z metodą ditizonową, ale przewyższa inne metody pod względem selektywności.

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ roztwór wzorcowy A:

rozpuszcza się 0,200 g niklu w 20 ml roztworu kwasu azotowego /1+1/. Poprzez gotowanie odpędza się tlenki azotu, a po ochłodzeniu roztworu, przenosi się go do kolby miarowej o poj. 1 l uzupełniając wodą do kreski, mieszając.

1 ml roztworu A zawiera 0,2 mg niklu

b/ roztwór wzorcowy B:

25 ml roztworu A przenosi się do kolby miarowej o pojemności 250 ml, uzupełniając wodą do kreski, mieszając,

1 ml roztworu B zawiera 0,02 mg niklu

c/ dwumetyloglioksym, roztwór 1 % w alkoholu etylowym

d/ nadsiarczan potasowy, roztwór 4 % - świeżo przygotowany

e/ amoniak

f/ kwas azotowy, roztwór /1+1/

g/ winian sodowo-potasowy, roztwór 20 %

h/ chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10 %

i/ chloroform

j/ kwas solny, roztwór 0,5 n

Przygotowanie krzywej wzorcowej:

Do 5 kolb miarowych o poj. 100 ml, dodaje się kolejno po: 0; 1; 2; 4; 8; ml roztworu wzorcowego B, rozcieńczając wodą do 20 ml. Następnie dodaje się 4 ml 20 % roztworu winianu sodowo-potasowego i dalej postępuje się tak, jak w toku analizy próbki.

Wykonanie oznaczenia:

Do oznaczenia pobiera się próbkę roztworu brązu, po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi, w ilości nie zawierającej więcej niż 100 mg niklu. Roztwór badany, po dodaniu 4 ml 20 % roztworu winianu sodowo-potasowego przenoszono do rozdzielacza, dodając: 2 ml 10 % roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 2 ml roztworu dwumetylogliksymu oraz amoniaku do uzyskania pH około 9. Roztwór ekstrahowano dwukrotnie porcjami chloroformu, wytrząsając każdorazowo po 0,5 minuty.

Połączone ekstrakty organiczne przemywano przez wytrząsanie rozcieńczonym amoniakiem /1+50/. Aby reekstrahować nikiel, ekstrakt chloroformowy wytrząsano 0,5 n kwasem solnym w ciągu minuty.

Tak otrzymany roztwór w rozcieńczonym kwasie solnym przenoszono do kolby miarowej o poj. 100 ml, dodając kolejno: 1 ml roztworu dwumetylokliksymu, 2 ml 4 % roztworu nadsiarczanu potasowego i 5 ml stężonego amoniaku.

Roztwór dopełniono wodą do kreski, dokładnie mieszając. Po upływie 10-12 minut mierzono ekstynkcję barwnego roztworu przy długości fali, $\lambda = 444$ nm, stosując wodę jako odnośnik.

Wykonanie obliczenia:

Zawartość niklu /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \text{gdzie:}$$

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g

b - zawartość niklu, odczytana z krzywej wzorcowej, wg rys. 10

brąz B-555

E-0,090

1,0000 g brązu zawarty w 250 ml roztw.po elektr.oddziel.miedzi

0,0200 g - - - - 5 ml - - - - - - - -

$$X = \frac{0,038 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0200 \text{ g}} = \underline{0,190 \%}$$

brąz BA-1032

E-0,025

1,0002 g brązu zawarty w 240 ml roztw.po elektr.oddziel.miedzi

0,0210 g - - - - 5 ml - - - - - - - -

$$X = \frac{0,013 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0210 \text{ g}} = \underline{0,062 \%}$$

brąz B-101

E-0,020

1,0002 g brązu zawarty w 290 ml roztw.po elektr.oddziel.miedzi

0,0170 g - - - - 5 ml - - - - - - - -

$$X = \frac{0,008 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0170 \text{ g}} = \underline{0,046 \%}$$

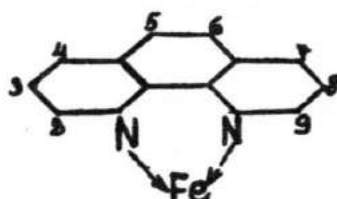
Tab. 8.

Cecha brązu	Zaw. Ni [%]	Odważka [g]	Obj.roz. [ml]	Pobrana część roz. [ml]
B-555	0,190	1	250	5
BA-1032	0,062	1	240	5
B-101	0,046	1	290	5

1.9. Kolorymetryczne oznaczanie żelaza - metoda o-fenantrolinowa

Zasada oznaczania

O-fenatrolina



zawiera specyficzne dla żelaza /II/ ugrupowanie atomów. Odczynnik ten tworzy szybko z jonami Fe^{+2} w szerokim zakresie pH 2-9 /pomarańczowy, pomarańczowo-czerwony względnie różowy/, elektrododatni kompleks [3, 11] .

Maksymalna absorpcja roztworu kompleksu żelaza /II/ z o-fenantroliną, wypada przy λ max. = 512 nm. Roztwory kompleksów są trwałe w czasie i odporne na utlenianie.

Do redukcji żelaza /III/ stosuje się hydroksychinolinę w środowisku kwaśnym /pH 3-1/. Reakcje barwne przeprowadza się w środowisku buforu octanowego lub cytrynianego.

Podobne kompleksy tworzy o-fenantrolina z miedzią /I/. Kompleks miedzi można wyekstrahować n-oktanołem, lub przed oznaczeniem żelaza oddzielić Cu elektrolitycznie, względnie można strącić amoniakiem, albo też zamaskować kwasem trioglikolowym. Cynk maskuje się wersenianem sodowym.

Metoda o-fenantrolinowa zaliczana jest do metod czułych i doskonałych pod względem selektywności.

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ roztwór wzorcowy A:

Odważa się 8.6350 g alumu żelazowo-amonowego dwunastowodnego, rozpuszczając w wodzie z dodatkiem 5 ml stężonego

kwasu siarkowego, w kolbie miarowej o poj. 1 L.

1 ml roztworu A zawiera 1 mg Fe

b/ roztwór wzorcowy B:

Z roztworu A pobiera się 10 ml, rozcieńczając 0,01 n roztworem kwasu siarkowego do kreski, w kolbie miarowej o poj. 100 ml,

1 ml roztworu B zawiera 0,1 mg Fe

c/ 0,25 % roztwór chlorowodoru o-fenantreliny w 0,1 n roztworze kwasu solnego

d/ kwas solny, roztwór /1+1/ i 0,1 n

e/ kwas siarkowy stężony i jego roztwór 0,01 n

f/ kwas azotowy stężony i jego roztwór /1+1/

g/ chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10 %, świeżo przygotowany

h/ cytrynian sodowy, roztwór 10 %

i/ siarczan glinowo-amonowy

j/ amoniak

Przygotowanie krzywej wzorcowej:

Do 5 kolbek miarowych o poj. 50 ml dodaje się kolejno po: 0; 1; 2; 3; 4; ml roztworu wzorcowego B, dopełniając do 15 ml wodą. Następnie dodaje się kolejno: 2 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i roztworu cytrynianu sodowego do uzyskania pH 3-4. Dalej postępuje się tak, jak w toku analizy.

Wykonanie oznaczenia:

Pobraną próbkę brązu rozpuszczano w 15 ml roztworu kwasu azotowego /1+1/ gotując, aby rozpuścić próbkę i odpędzić tlenki azotu. Otrzymany roztwór rozcieńczono wodą do 100 ml. W przypadku brązów, zawierających ilości glinu mniej niż 0,5 % należy dodać siarczemu glinowo-potasowemu lub siarczemu glinowo-amonowemu jako nośnika. Roztwór ogrzewano do temperatury 70°C, dodając ostrożnie amoniaku, do wydzielenia się osadu. Roztwór z osadem zostawiano na okres 1 godziny w temperaturze 60°C. Po tym czasie osad sączono, przemywając sączek 3-4 razy gorącą wodą. Osad na sączku rozpuszczano 10 ml roztworu kwasu solnego /1+1/, przemywając sączek dokładnie gorącą wodą i ponownie wytrącając amoniakiem wodorotlenki żelaza i glinu. Osad odsączano, przemywano i rozpuszczano w roztworze kwasu solnego, zbierając przesącz i roztwór z przemycia do kolby miarowej o poj. 100 lub 200 ml.

Pobraną próbkę przenosi się do kolby miarowej o poj. 50 ml, dodając 2 ml roztworu chlorowodoru hydroksyleaminy i roztworu cytrynianu sodowego do uzyskania pH 3-4, 5 ml roztworu chlorowodoru o-fenantroliny, zobojętniając roztwór amoniakiem do pH 7-8, a następnie uzupełnia się do kreski roztwór wodą. Po upływie 5 minut mierzy się ekstynkcję roztworu przy długości fali $\lambda = 512 \text{ nm}$, wobec wody jako odnośnika.

Wykonanie obliczenia:

Zawartość żelaza /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \text{gdzie:}$$

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g

b - zawartość żelaza, odczytana z krzywej wzorcowej, wg rys. 11

brąz B-555

E-0,170

1,0002 g brązu zawarty w 100 ml roztworu

0,2000 g - - - - 20 ml - -

$$X = \frac{0,250 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,2000 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,125 \%}$$

brąz BA-1032

E-0,320

1,0001 g brązu zawarty w 70 ml roztworu

0,0143 g - - - - 1 ml - -

$$X = \frac{0,480 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,0143 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{3,360 \%}$$

brąz B-101

E-0,040

1,0000 g brązu zawarty w 100 ml roztworu

0,4000 g - - - - 40 ml - -

$$X = \frac{0,050 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,4000 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,012 \%}$$

Tab. 9.

Cecha brązu	Zaw. Fe [%]	Odważka [g]	Obj.roz. [ml]	Pobrana część roz. [ml]
B-555	0,125	1	100	20
BA-1032	3,360	1	70	1
B-101	0,012	1	100	40

1.10. Kolorymetryczne oznaczanie arsenu, fosforu i krzemu

w układzie heteropolikwasów według De Sesa i Rogersa

Zasada oznaczania

Charakterystyczną własnością heteropolikwasów jest ich rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Dlatego istnieje możliwość przeprowadzenia oddzielenia pierwiastków przez utworzenie kompleksów tego typu i następnie ekstrakcję odpowiednim rozpuszczalnikiem. Następujące pierwiastki As, P, Si mogą tworzyć kompleksy z heteropolikwasem i dają się ekstrahować.

wać. Dobrymi rozpuszczalnikami, stosowanymi do ekstrakcji heteropolikwasów, są estry, ketony, aldehydy i alkohole. Arsen przeprowadza się w reakcji z molibdenianem amonowym w kompleksowy heteropolikwas arsenomolibdenowy o zabarwieniu słabo żółtym. Pod działaniem środków redukujących kwas arsenomolibdenowy ulega redukcji, przy czym wytwarza się intensywnie niebiesko zabarwiony produkt reakcji, zwany błękitem arsenomolibdenowym, który kolorymetruje się po ekstrakcji organicznymi rozpuszczalnikami tlenowymi /6, 19, 20 /.

Maksymalna absorpcja błękitu arsenomolibdenowego w roztworze butanolowym wypada przy $\lambda_{\text{max.}} = 780 \text{ nm}$.

W podobnych warunkach jak w przypadku arsenu, tworzy się heteropolikwas fosforu i odpowiedni błękitem fosforu.

Żółty heteropolikwas fosforomolibdenowy tworzy się w obecności nadmiaru molibdenianu w kwaśnym środowisku z jonami ortofosforowymi. Kwas fosforomolibdenowy ekstrahuje się alkoholem butylowym.

Powstały heteropolikwas intensywnie absorbuje w nadfiolecie, przy stosunkowo większych stężeniach fosforanów, absorbuje przy długości fali, $\lambda = 430 \text{ nm}$.

W nieco zmienionych warunkach tworzy się odpowiedni związek krzemu.

Kwas krzemowy reaguje z kwasem molibdenowym w środowisku kwaśnym, tworząc żółty, rozpuszczalny, kompleksowy heteropolikwas B-krzemowy, który pod wpływem środków redukujących przechodzi w intensywnie zabarwiony błękitem krzemonolibdenowy. Maksymalna absorpcja wypada przy $\lambda = 680-700 \text{ nm}$.

Forsyf /V/, arsen /V/, tworzące heteropolikwasy i odpowiednie formy zredukowane /błękity/ muszą być przed oznaczeniem krzemu oddzielone. Oddzielenie poszczególnych błękitów przeprowadza się drogą ekstrakcji.

1.10.1. Kolorymetryczne oznaczenie fosforu:

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ roztwór wzorcowy A:

Rozpuszcza się 0,4393 g KH_2PO_4 w wodzie, w kolbie miarowej o poj. 1 L. i dopełnia się wodą do kreski.

1 ml roztworu A zawiera 0,1 mg P

b/ roztwór wzorcowy B:

Przenosi się 100 ml roztworu wzorcowego A do kolby miarowej o poj. 1 L. i dopełnia się wodą do kreski.

1 ml roztworu B zawiera 0,01 mg P

c/ mieszanina ekstrakcyjna: miesza się alkohol butylowy i chloroform w stosunku /1+3/

d/ molibdenian amonowy, roztwór 5 % - świeżo przygotowany; roztwór przechowuje się w butli polietylenowej

e/ roztwór do przemywania: 500 ml wody miesza się ze 120 ml roztworu kwasu azotowego /1+2/, dodaje się 30 ml 5 % molibdenianu amonowego i 40 ml alkoholu butylowego

f/ kwas azotowy stężony i jego roztwory /1+2/, /3+2/, /1+1/,

g/ amoniak

Przygotowanie krzywej wzorcowej:

Do 6 zlewek o poj. 230 ml dodaje się kolejno po: 0; 1; 2; 4; 10; 20; ml roztworu wzorcowego B. Następnie dodaje się po 10 ml roztworu kwasu azotowego /1+1/, uzupełnia się wodą do 70 ml, dodaje się amoniaku tyle, aby uzyskać pH 1,5 - wobec roztworu fioletu metylowego lub papierka wskaźnikowego. Roztwory przenosi się do rozdzielaczy o poj. 250 ml i postępuje się tak, jak w toku analizy.

Wykonanie oznaczenia:

Próbkę, uprzednio rozpuszczonego brązu, po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi, przenosi się do rozdzielacza miaro-

wego. Do analizy brano 100 ml, w których znajdowała się 0,2 - 0,3 g brązu. Próbkę zadawano 10 ml kwasu azotowego /3+2/, przez gotowanie odpędzono tlenki azotu i rozcieńczano wodą. Roztwór zobojętniano amoniakiem do pH 1,5. Tak przygotowany roztwór przenosi się do rozdzielacza o poj. 250 ml, dodając 10 ml roztworu molibdenianu amonowego. Po 10 minutach dodaje się 8 ml alkoholu butylowego i mieszając kwasu azotowego /1+2/. Następnie dodawano 10 ml mieszaniny ekstrahującej i wytrząsano energicznie roztwór około 1 minuty, pozostawiając potem do rozdzielania się warstw. Ekstrakcję powtarzano dwukrotnie z 5 ml mieszaniny ekstrahującej.

Po rozdzieleniu się faz, warstwę wodną przelewa się do drugiego rozdzielacza w celu analizowania znajdującego się tam arsenu i krzemu.

Natomiast fazy organiczne, zebrano do cylindra miarowego mierząc ilość mililitrów, dopełniając alkoholem butylowym do 100 ml i do analizy dalszej pobierano pewną część fazy organicznej. Pobraną ilość przenoszono do kolbki miarowej o poj. 25 ml i dopełniano alkoholem butylowym do kreski. Pomiar ekstynkcji roztworu wykonywuje się w odniesieniu do roztworu otrzymanego przy ślepej próbie, przy długości fali, $\lambda = 430 \text{ nm}$.

Wykonanie obliczenia:

Zawartość fosforu /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \text{gdzie:}$$

a - odważka próbki, odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g

b - zawartość fosforu, odczytana z krzywej wzorcowej, wg rys.

12

brąz B-555

E-0,020

1,0002 g brązu zawarty w 410 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,2141 g brązu zawarty w 100 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,0536 g brązu zawarty 25 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,022 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,053 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,041 \%}$$

brąz BA-1032

E-0,010

1,0004 g brązu zawarty w 380 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,8531 g brązu zawarty w 100 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,0526 g brązu zawarty w 20 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,007 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,0525 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,013 \%}$$

brąz B-101

E-0,225

1,0002 g brązu zawarty w 393 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,2544 g brązu zawarty 100 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,0254 g brązu zawarty w 10 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,225 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,0254 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,900 \%}$$

1.10.2. Kolorymetryczne oznaczanie arsenu

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ roztwór wzorcowy A:

Rozpuszcza się 0,1320 g świeżo przesublimowanego trójtlenku arsenu w 10 ml 10 % roztworu wodorotlenku sodowego w kolbie miarowej o poj. 500 ml, dodaje się 2-3 krople fenoloftalei-

ny i kroplami 2 n roztworu kwasu siarkowego do zaniku barwy, następnie przy ciągłym mieszaniu dopełnia się wodą do kreski, 1 ml roztworu A zawiera 0,2 mg arsenu

b/ roztwór wzorcowy B:

Do kolby miarowej o poj. 500 ml przenosi się 25 ml roztworu A uzupełniając wodą do kreski, 1 ml roztworu B zawiera 0,01 mg arsenu

c/ mieszanina ekstrakcyjna : alkohol butylowy miesza się z octanem etylu w stosunku /1+1/

d/ mieszanina przemywająca: do 50 ml roztworu kwasu siarkowego /1+9/, dodaje się 3 ml 5 % roztworu molibdenianu amonowego

e/ 5 % roztwór molibdenianu amonowego - świeżo przygotowany i przechowywany w butli polietylenowej

f/ 2 % roztwór chlorku cynawego - świeżo przygotowany

g/ wodorotlenek sodowy, roztwór 5 %

h/ kwas siarkowy, roztwór 10 n i 22 n

i/ fenoloftaleina, roztwór 1 % w alkoholu etylowym

j/ chloroform

Przygotowanie krzywej wzorcowej:

Do 6 kolbek stożkowych o poj. 250 ml dodaje się kolejno po: 0; 1; 2; 3; 6; 10; ml roztworu wzorcowego B. Dodaje się wody do 50-70 ml i przenosi się do rozdzielaczy.

Dodaje się 10 ml mieszaniny ekstrahującej i 10 ml chloroformu, wytrząsając około 1 minuty do powstania rozdziału faz.

Dalej postępuje się analogicznie jak w toku analizy.

Wykonanie oznaczenia:

Wodny roztwór, który został po oddzieleniu fosforu przenosi się do rozdzielacza, dodaje się 10 ml mieszaniny ekstrahującej i 10 ml chloroformu i przeprowadza 1 minutową ekstrakcję. Po rozdzieleniu się faz oddziela się warstwę organiczną, w której znajduje się heteropolikwas arsemu. Z fazy wodnej powtórzo- no dwukrotnie ekstrakcję, używając każdorazowo 5 ml mieszaniny ekstrahującej i 5 ml chloroformu.

Ilość dodawanej mieszaniny ekstrahującej i chloroformu musi znajdować się w tym samym stosunku, gdyż inaczej nastąpiłyby trudności z oddzieleniem warstw.

W celu parwidłowego oddzielenia warstw konieczna jest znajomość gęstości rozpuszczalników organicznych:

chloroform = 1,4984 g/cm³

octan etylu = 0,9010 g/cm³

Wodny roztwór po ekstrakcji zebrano do oddzielnego rozdzielacza w celu oznaczenia krzemu.

Złączone ekstrakty faz organicznych, zlewa się do rozdzielacza, dodając 50 ml mieszaniny przemywającej. Do przemytej fazy o organicznej, dodawano: 20 ml wody, 2-3 krople fenoloftaleiny i kroplami 5 % roztworu wodorotlenku sodowego do pojawienia się różowego koloru, plus trochę nadmiaru. Po wymieszaniu odrzuca się fazę organiczną /niezabarwioną/. W fazie wodno-alkalicznej został arsen. Do fazy wodnej dodaje się 10 ml roztworu kwasu siarkowego, do zniknięcia barwy, a następnie wody do 50 ml, 4 ml 10 n roztworu kwasu siarkowego i 4 ml 2,5 % roztworu molibdenianu amonu oraz 10 ml alkoholu butylowego. Po przeprowadzeniu kolejnej ekstrakcji, oddzielano fazy, a z fazy wodnej przeprowadzano jeszcze dwie ekstrakcje alkoholem butylowym /po 5 ml/.

Złączone ekstrakty organiczne, przemyto mieszaniną przemywającą. Do kolbki miarowej o poj. 50 ml pobrano pewną część fazy organicznej, dodając 5-6 kropli 2 % roztworu chlorku cynawego, do kreski dopełniając alkoholem butylowym.

Pomiar ekstynkcji roztworu, wykonywano w odniesieniu do roztworu otrzymanego przy ślepej próbie, przy długości fali $\lambda = 780$ nm.

Obliczenie wyników:

Zawartość arsenu /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \text{gdzie:}$$

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g

b - zawartość arsenu odczytana z krzywej wzorcowej, wg rys. 13

brąz B-555

E-0,650

1,0002 g brązu zawarty w 410 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,2144 g brązu zawarty w 100 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,0530 g brązu zawarty 25 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,020 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,0536 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,038 \%}$$

brąz BA-1032

E-0,34C

1,0004 g brązu zawarty w 380 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,2631 g brązu zawarty w 100 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,1052 g brązu zawarty w 40 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,0105 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,1052 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,010 \%}$$

brąz B-101

E-0,035

1,0002 g brązu zawarty w 393 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,2544 g brązu zawarty w 100 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,1017 g brązu zawarty w 40 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,0011 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,1017 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,001 \%}$$

1.10.3. Kolorymetryczne oznaczanie krzemu

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ roztwór wzorcowy A:

Stapia się 0,5348 g dwutlenku krzemu w tyglu platynowym z 20 g węglanu sodowo-potasowego, ługując stop wodą. Tak otrzymany roztwór przenosi się do kolby miarowej o poj. 1 l i dopełnia się wodą do kreski. Roztwór przechowuje się w naczyniu polietylenowym,

1 ml roztworu A zawiera 0,25 mg Si

b/ roztwór wzorcowy B: /świeżo przygotowany/

Przenosi się 20 ml roztworu wzorcowego A do kolby miarowej o poj. 250 ml, uzupełniając wodą do kreski. Roztwór należy przelać do naczynia polietylenowego.

1 ml roztworu B zawiera 0,02 mg Si

c/ mieszanina ekstrakcyjna : alkohol butylowy

d/ mieszanina przemywająca σ do pracy przy oznaczaniu żółtego kompleksu: do 50 ml wody, dodaje się 20 ml stężonego kwasu azotowego i 3 ml 5 % roztworu molibdenianu amonowego

e/ chlorek cynawy, roztwór 2 % - świeżo przygotowany

f/ mieszanina przemywająca \int do pracy przy oznaczaniu niebieskiego kompleksu: do 50 ml roztworu kwasu siarkowego /1+9/ dodaje się 3 ml 5 % roztworu molibdenianu amonowego

g/ molibdenian amonowy, roztwór 5 % - świeżo przygotowany i przechowywany w butli polietylenowej

h/ kwas solny stężony i jego roztwór /1+2/

Przygotowanie krzywej wzorcowej:

Do 5 kolbek stożkowych o poj. 250 ml dodaje się kolejno po: 0; 1; 3; 6; 10; ml roztworu wzorcowego B, dodaje się wody do objętości 50,70 ml i 10 ml roztworu kwasu azotowego /1+2/. Po wymieszaniu przenosi się do rozdzielacza, dodaje się 10 ml alkoholu butylowego i przeprowadza się ekstrakcję. Dalej postępuje się tak, jak w toku analizy.

Wykonanie oznaczenia:

Do analizy pobierano wodny roztwór, który został po ekstrakcyjnym oddzieleniu arsenu i dodawano 10 ml roztworu kwasu azotowego /1+2/. Po wymieszaniu przenoszono do rozdzielacza przeprowadzając ekstrakcję za pomocą 10 ml alkoholu butylowego. Po rozdzieleniu się faz: - faza wodna - faza organiczna, faza wodna powinna być przezroczysta. Fazę wodną zlewano do drugiego rozdzielacza i powtarzano ekstrakcję dwukrotnie, dodając każdorazowo po 5 ml alkoholu butylowego.

Złączone ekstrakty organiczne przemywano 50 ml mieszaniny przemywającej δ . Gdy intensywność barwy roztworu jest duża, to kompleks można oznaczać przez pomiar ekstynkcji żółtego kompleksu, przy $\lambda = 400$ nm. Gdy intensywność jest mała, to ekstrakt przemywa się mieszaniną przemywającą δ^* .

Po dwukrotnym przemyciu, pobrano pewną część roztworu do kolbki o poj. 50 ml, dodając 20-25 ml alkoholu butylowego, 5-6 kropli 2 % roztworu chlorku cynawego. Po wymieszaniu do kreski dopełnia się alkoholem butylowym.

Pomiar ekstynkcji roztworu wykonuje się w odniesieniu do alkoholu butylowego jako odnośnika, przy długości fali $\lambda = 680$ nm.

Wykonanie obliczenia:

Zawartość krzemu /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad \text{gdzie:}$$

a - odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g

b - zawartość krzemu, odczytana z krzywej wzorcowej, wg rys. 14

brąz B-555

E-0,350

1,0002 g brązu zawarty w 410 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,2144 g brązu zawarty w 100 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,0857 g brązu zawarty w 40 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,009 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0875 \text{ g}} = \underline{0,010 \%}$$

brąz BA-1032

E-0,820

1,0004 g brązu zawarty w 380 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,2631 g brązu zawarty w 100 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,0526 g brązu zawarty w 20 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,021 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,0526 \text{ g}} = \underline{0,040 \%}$$

brąz B-101

E-0,020

1,0002 g brązu zawarty w 393 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,2544 g brązu zawarty w 100 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

0,1017 g brązu zawarty w 40 ml roztworu po elektrolitycznym oddzieleniu miedzi

$$X = \frac{0,0012 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \%}{0,1017 \text{ g}} = \underline{0,001 \%}$$

Tab. 10.

Cecha brązu	Zaw. P (%)	Odważka [g]	Obj.roz. [ml]	Pobrana część roz. [ml]
B-555	0,041	1	410	25
BA-1032	0,013	1	380	20
B-101	0,900	1	393	10

Cecha brązu	Zaw.As (%)	Odważka [g]	Obj.roz. [ml]	Pobrana część roz. [ml]
B-555	0,038	1	410	25
BA-1032	0,010	1	380	40
B-101	0,001	1	393	18

Cecha brązu	Zaw.Si (%)	Odważka [g]	Obj. roz. [ml]	Pobrana część roz. [ml]
B-555	0,010	1	410	40
BA-1032	0,040	1	380	20
B-101	0,001	1	393	18

1.11. Oznaczanie ołowiu metodą polarograficzną - metoda dodatków

Zasada oznaczania

Metodą polarograficzną / 11, 21 / oznacza się ołów w środowisku kwaśnym, po redukcji żelaza /III/ do żelaza /II/. Roztwór podstawowy przy oznaczaniu ołowiu stanowi roztwór kwasu solnego /1+3/ i roztwór żelatyny 0,5 %. Metoda dodatków rejestruje krzywą polarograficzną badanej próbki o objętości /V/ i nieznanym stężeniu c_x , po czym rejestruje się krzywą polarograficzną dla próbki o objętości /V₁/, ale o znanym stężeniu c_1 .

Metodę dodatków stosuje się zwykle w przypadku posiadania bardzo małych ilości oznaczanego składnika.

Przygotowanie roztworów wzorcowych i odczynników:

a/ kwas azotowy stężony i jego roztwory /1+1/ i /1+3/

b/ kwas solny stężony i jego roztwory /1+1/ i /1+3/

c/ kwas bromowodorowy

d/ kwas nadchlorowy

e/ bromian potasowy

f/ bromek potasowy

g/ mieszanina do rozpuszczania: 9 części kwasu bromowodorowego miesza się z 1 częścią bromu. W zastępstwie bromu można mieszaninę do rozpuszczania przygotować następująco: miesza się bromek potasowy i bromian potasowy w stosunku /1+5/, w środowisku kwasu siarkowego. Wydzielający się brom użyty jest do rozpuszczania,

h/ amoniak stężony i jego roztwór /6+95/

i/ chlorek amonowy, roztwór 25 %

j/ nadtlenek wodoru, roztwór 30 %

k/ chlorek żelazowy, roztwór 1,5 % w roztworze kwasu solnego /1+3/

l/ żelazo zredukowane wodorem, w proszku

ł/ żelatyna, roztwór 0,5 %

m/ roztwór wzorcowy A:

Rozpuszcza się 1 g ołowiu /o zawartości min. 99,99 % Pb/ na gorąco, w 25-30 ml roztworu kwasu azotowego /1+3/, odpędzając tlenki azotu przez gotowanie. Po ochłodzeniu, dodaje się wody do 70 ml i przenosi się do kolby miarowej o poj 1 l, dopełniając wodą do kreski, mieszając,
1 ml roztworu A zawiera 1 mg Pb

n/ roztwór wzorcowy B:

Pobiera się 10 ml roztworu A do kolby miarowej o poj. 100 ml do kreski dopełnia się wodą,
1 ml roztworu zawiera 0,1 mg Pb

Wykonanie oznaczenia:

Odważkę próbki, w przypadku stopów zawierających cynę, rozpuszczano w mieszaninie do rozpuszczania, dodając 5-6 ml kwasu siarkowego stężonego, lekko ogrzewając. Następnie dodawano 10ml kwasu nadchlorowego i ogrzewano na łaźni wodnej do pojawienia się białych par. Objętość roztworu zmniejszana przez odparowanie do około 5 ml. Tę pozostałość rozcieńczano wodą do 30 ml i ogrzewano do rozpuszczenia się soli. Do ogrzanego roztworu, w celu wyodrębnienia wodorotlenków dodawano kolejno: 20-30 ml roztworu chlorku amonowego, 3-5 ml roztworu chlorku żelazowego. Po kolejnym rozcieńczeniu do 150-200 ml wodą, ponownie ogrzewano roztwór do 80-90°C i dodając amoniaku do całkowitego przejścia miedzi w kompleks amoniakalny. W temperaturze około 60°C pozostawiono roztwór na 15-20 minut. Osad wodorotlenków odsączano przez tygiel szklany z dnem porowatym G-3, pod zmniejszonym ciśnieniem. Osad przemywano roztworem amoniaku /5+95/ a potem 3-4 razy gorącą wodą. Następnie osad na sączku rozpuszczano gorącym roztworem kwasu solnego /1+1/ i ponownie powtórzono wydzielanie wodorotlenków. Osad rozpuszcza się w 20 ml roztworu kwasu solnego /1+1/, zbierając przesącz do zlewki, w której prowadzono wydzielanie. Sączek dokładnie przemywano gorącą wodą. Do otrzymanego roztworu dodaje się 3-5 ml roztworu nadtlenku wodoru i odparowuje się do sucha, uważając, aby osadu nie przegrzać. Suchą pozostałość zwilżono 5 ml kwa-

su solnego stężonego i 3 ml roztworu nadtlenu wodoru i powtórnie odparowano. Pozostałość rozpuszczano w 20 ml roztworu kwasu solnego /1+3/, przenoszono do kolby miarowej o poj. 50 ml, dopełniając tym samym kwasem do kreski. 10 ml roztworu przenosi się do zlewki i dodaje 0,2 g proszku żelaza. Po odbarwieniu, bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia polarograficznego, roztwór sączy się przez fałdowany sączek do suchego naczynka polarografu. Do roztworu dodaje się 0,1 ml roztworu żelatyny i przeprowadza oznaczenie polarograficzne, rejestrując falę ołowiu w zakresie od 0 do 0,8 V. Równocześnie z oznaczaniem próbki, prowadzono przez wszystkie stadia analizy próbkę z dodatkiem roztworu wzorcowego ołowiu w ilości 0,8-1,0 przewidywanej zawartości ołowiu w próbce.

Wykonanie obliczenia:

Zawartość ołowiu /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{h \cdot b}{/H - h/ \cdot a} \cdot 100$$

w którym:

h - wysokość fali badanego roztworu, mm

H - wysokość fali badanego roztworu z dodatkiem wzorcowego roztworu ołowiu, mm,

b - zawartość ołowiu w dodanym roztworze wzorcowym, g,

a - odważka próbki, g

brąz B-555, rys. 15

0,5300 g brązu zawarty w 50 ml roztworu

0,1060 g - - - - 10 ml - -

h - 86 nm

H - 139 nm

b - $3 \cdot 10^{-3}$ g

$$X = \frac{86 \text{ nm} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{53 \text{ nm} \cdot 0,1060 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{4,718 \%}$$

brąz BA-1032, rys. 16

2,5002 g brązu zawarty w 50 ml roztworu

0,5000 g - - - - 10 ml - -

h - 22 nm

H - 35 nm

b - $0,8 \cdot 10^{-4}$ g

$$X = \frac{22 \text{ nm} \cdot 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{13 \text{ nm} \cdot 0,500 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,620 \%}$$

brąz B-101, rys. 17

2,4506 g brązu zawarty w 50 ml roztworu

0,4901 g - - - - 10 ml - -

h - 56 nm

H - 110 nm

b - $5 \cdot 10^{-4}$ g

$$X = \frac{58 \text{ nm} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{52 \text{ nm} \cdot 0,4901 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{0,119 \%}$$

Tab. 11.

Cecha brązu	Zaw. Pb [%]	Odważka [g]	Obj.roz. [ml]	Pobrana część roz. [ml]
B-555	4,718	0,5300	50	10
BA-1032	0,020	2,5002	50	10
B-101	0,119	2,4506	50	10

1.12. Oznaczanie zawartości siarki - metoda miareczkowa, jodometryczna

Zasada oznaczania

Oznaczanie zawartości siarki / 11, 25 / tą metodą, polega na spalaniu próbki w strumieniu tlenu w temperaturze 1200°C , wg rys. 17. Podczas spalania powstaje dwutlenek siarki, który oznacza się miareczkowo mianowanym roztworem jodu w obecności

skrobi.

Przygotowanie roztworów i odczynników:

a/ jodek potasowy

b/ jod. roztwór 0,002 n; 2 g jodku potasowego i 0,260 g jodu rozpuszcza się w 20-30 ml wody w kolbie miarowej o poj. 1 l. Kolbę wytrząsa się energicznie w celu przyspieszenia rozpuszczania jodu. Po rozpuszczeniu jodu roztwór uzupełnia się wodą do kreski i po wytrząśnięciu, przelewa się do butli z ciemnego szkła. Nastawienie miana roztworu jodu: miano roztworu nastawia się za pomocą próbki wzorcowej brązu o znanej zawartości siarki, wykonując oznaczenie jak przy badanej próbce.

Miano roztworu jodu /K/ wyrażone w gramach siarki na 1 ml roztworu oblicza się wg wzoru /1/:

$$K = \frac{a \cdot b}{V \cdot 100}$$

w którym:

a - odważka próbki wzorcowej, g

b - zawartość siarki w próbce wzorcowej, %

V - objętość roztworu jodu zużytego do miareczkowania próbki wzorcowej, ml

Wykonanie oznaczenia:

Odważkę próbki umieszcza się w uprzednio wyprażonej łódeczce kwarcowej* 5. Naczynie absorpcyjne 6, 7, napełnia się do połowy wysokości: 50 ml wody, 10 ml skrobi i kilka kropel roztworu jodu do uzyskania niebieskiego zabarwienia. Naczynie 6 przez rurkę szklaną zostało połączone z piecem. Po ogrzaniu pieca do temperatury 1200°C przepuszczano strumień tlenu z butli 1, ustaniawiając szybkość przepływu 250 ml na minutę. Po uregulowaniu przepływu tlenu, otwiera się rurę do

* - oznaczenia /1-9/ odnoszą się do rys. 2

spalań i wprowadza łożeczkę kwarcową z odważoną próbką, zamykając bardzo szczelnie rurę. W trakcie spalania, które trwa 5-8 minut, miareczkuje się absorbowany dwutlenek siarki roztworem jodu 9, dopuszczając roztwór z biurety szybciej lub wolniej, w miarę zanikania niebieskiego zabarwienia roztworu w naczyniu absorpcyjnym. Miareczkowano do chwili, kiedy roztwór osiągnął słabe zabarwienie identyczne z zabarwieniem w naczyniu porównawczym.

Aby tlen doprowadzony do pieca nie zawierał zanieczyszczeń oraz aby można ustalić wpływ tlenu, w skład aparatury wchodzi pęczki: pęczka 2 z 4% roztworem nadmanganianu potasowego w 40% roztworze wodorotlenku potasowego oraz pęczka 3 z kwasem siarkowym, stężonym.

Roztwór, w którym miareczkowano oznaczano dwutlenek siarki był intensywnie mieszany przez zainstalowanie mieszadła magnetycznego 8.

Wykonanie obliczenia

Miano roztworu jodu /K/, ze wzoru /1/ wynosi:

$$K = \frac{1,0000 \text{ g} \cdot 10^{-2}\%}{17,0 \text{ ml} \cdot 100} = \underline{0,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{ml}}}$$

Zawartość siarki /X/ oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 100$$

w którym:

V - objętość roztworu jodu zużytego do miareczkowania próby,
ml

a - odważka próbki, g

brąz B-555

$$X = \frac{16,5 \text{ ml} \cdot 0,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{ml}}}{1,0017 \text{ g}} \cdot 100 \% = 0,099 \% = \underline{0,010 \%}$$

brąz BA-1032

$$X = \frac{16,0 \text{ ml} \cdot 0,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{ml}}}{2,0022 \text{ g}} \cdot 100 \% = 0,0053 \% = \underline{0,005 \%}$$

brąz B-101

$$X = \frac{16,0 \text{ ml} \cdot 0,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{ml}}}{1,0060 \text{ g}} \cdot 100 \% = 0,0095 \% = \underline{0,010 \%}$$

Tab. 12.

Cecha brązu	Zaw. S [%]	Odwaga (g)	Obj. roz. J ₂ [ml]
B-555	0,010	1,0017	16,5
BA-1032	0,005	2,0022	18,0
B-101	0,010	1,0060	16,0

2.0. ZESTAWIENIE WYNIKÓW, RYSUNKI

Tab. 13.

Oznaczany pierwiastek	Wyniki otrzymane w analizie [%]				Wyniki wg Atestu Hutniczego [%]				
	Cecha brązu				Cecha brązu				
	B-555 Wytop-370	BA-1032 Wytop-2623	B-101 Wytop-596	B-555 Wytop-370	BA-1032 Wytop-2623	B-101 Wytop-596	B-555 Wytop-370	BA-1032 Wytop-2623	B-101 Wytop-596
Sn	3,200	0,039	10,400	5,20	0,04	10,40	0,04	0,04	10,40
Cu	84,680	83,500	88,200	84,935	83,520	88,267	83,520	83,520	88,267
Zn	4,623	0,084	0,043	4,61	0,08	0,04	4,61	0,08	0,04
Pb	4,718	0,020	0,119	4,67	0,02	0,12	4,67	0,02	0,12
Al	0,010	10,800	0,010	0,01	10,971	0,01	0,01	10,971	0,01
Fe	0,125	3,360	0,012	0,12	3,38	0,01	0,12	3,38	0,01
Mn	0,010	1,860	0,011	0,01	1,86	0,01	0,01	1,86	0,01
P	0,041	0,013	0,900	0,04	0,01	1,01	0,04	0,01	1,01
Si	0,010	0,040	0,001	0,01	0,04	0,001	0,01	0,04	0,001
As	0,038	0,010	0,001	0,04	0,01	0,001	0,04	0,01	0,001
Sb	0,157	0,002	0,080	0,15	0,002	0,08	0,15	0,002	0,08
Bi	0,005	0,002	0,001	0,005	0,002	0,001	0,005	0,002	0,001
Ni	0,190	0,062	0,046	0,19	0,06	0,04	0,19	0,06	0,04
S	0,010	0,005	0,010	0,01	0,005	0,01	0,01	0,005	0,01

Tab. 14

Oznaczany pierwiastek	Wyniki otrzymane w analizie %				Wyniki wg Polskich Norm %		
	Cecha brązu				Cecha brązu		
	B-555 Wytop-370	BA-1032 Wytop-2623	B-101 Wytop-596		B-555	BA-1032	B-101
Sn	5,200	0,039	10,400		4,2-6,0	0,2	9,4-11,0
Cu	84,680	83,500	88,200		reszta	reszta	reszta
Zn	4,623	0,084	0,043		4,5-6,0	0,5	0,3
Pb	4,718	0,020	0,119		4,3-6,0	0,1	0,2
Al	0,010	10,800	0,010		0,05	9,3-11,0	0,02
Fe	0,125	3,360	0,012		0,4	2,1-3,9	0,2
Mn	0,010	1,860	0,011		0,2	1,2-2,0	0,2
P	0,041	0,013	0,900		0,10	0,05	0,8-1,2
Si	0,010	0,040	0,001		0,04	0,3	0,02
As	0,038	0,010	0,001		0,15	0,05	0,15
Sb	0,157	0,002	0,080		0,5	0,02	0,3
Bi	0,005	0,002	0,001		0,015	0,005	0,03
Ni	0,190	0,062	0,046		2,5	0,5	0,5
S	0,010	0,005	0,010		0,02	0,05	0,05

Tab. 15.

Cecha hrqzu	Střední střední [μ]										Střední střední [μ]											
	Cu	Su	Zn	Pb	Al	Fe	Mn	Si	P	Zn	Su	Fb	Mn	Al	Fe	Si	P	As	Sb	As	Si	S
B-255	64,680	5,200	4,625	4,718							0,010	0,010	0,125	0,010	0,041	0,177	0,036	0,005	0,198	0,010		
M-1032	83,500				10,800	3,360	1,860			0,084	0,059	0,020			0,040	0,013	0,002	0,010	0,002	0,062	0,005	
B-101	88,200	10,400							0,900	0,043	0,119	0,011	0,010	0,012	0,001	0,080	0,001	0,046	0,010			

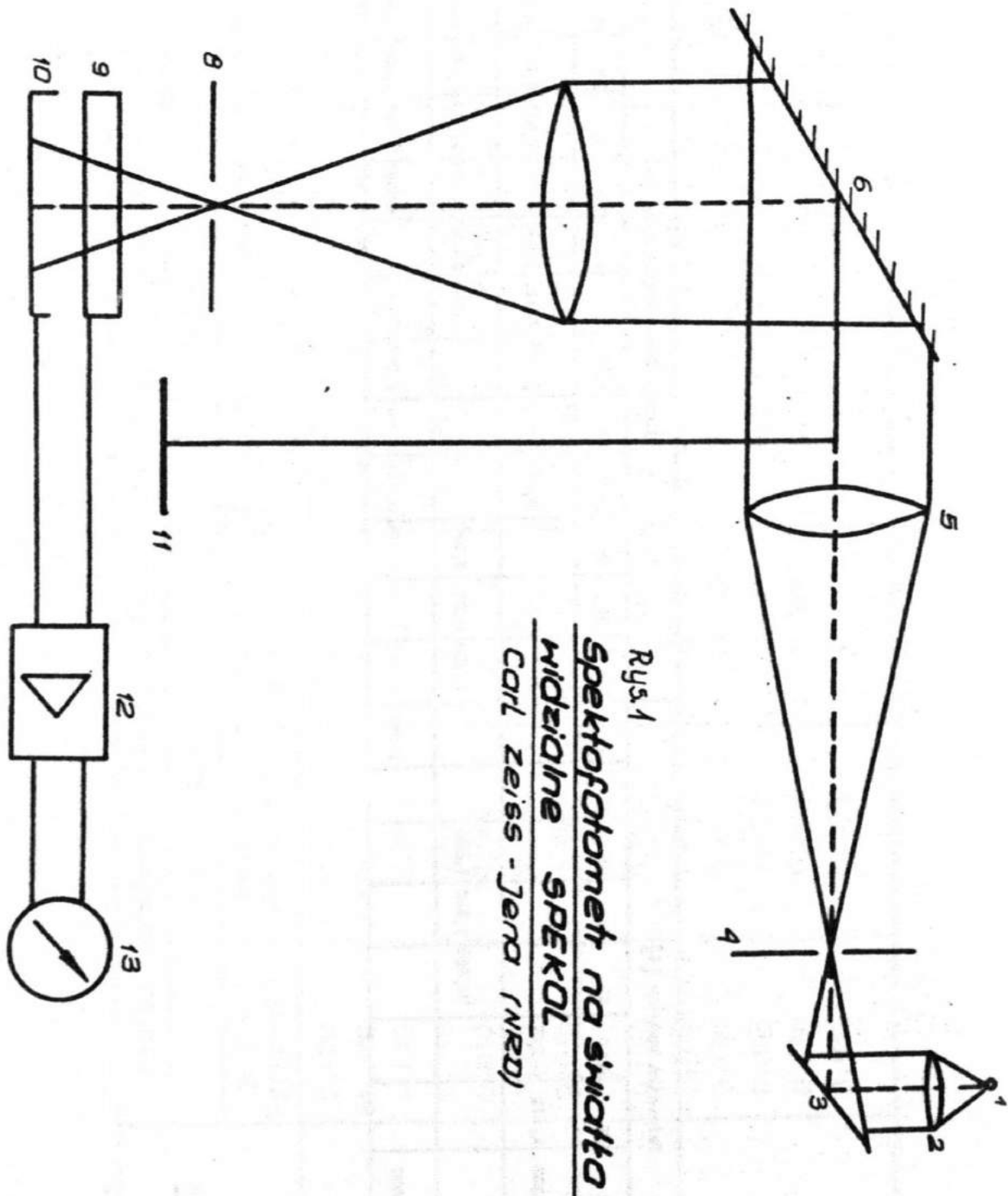
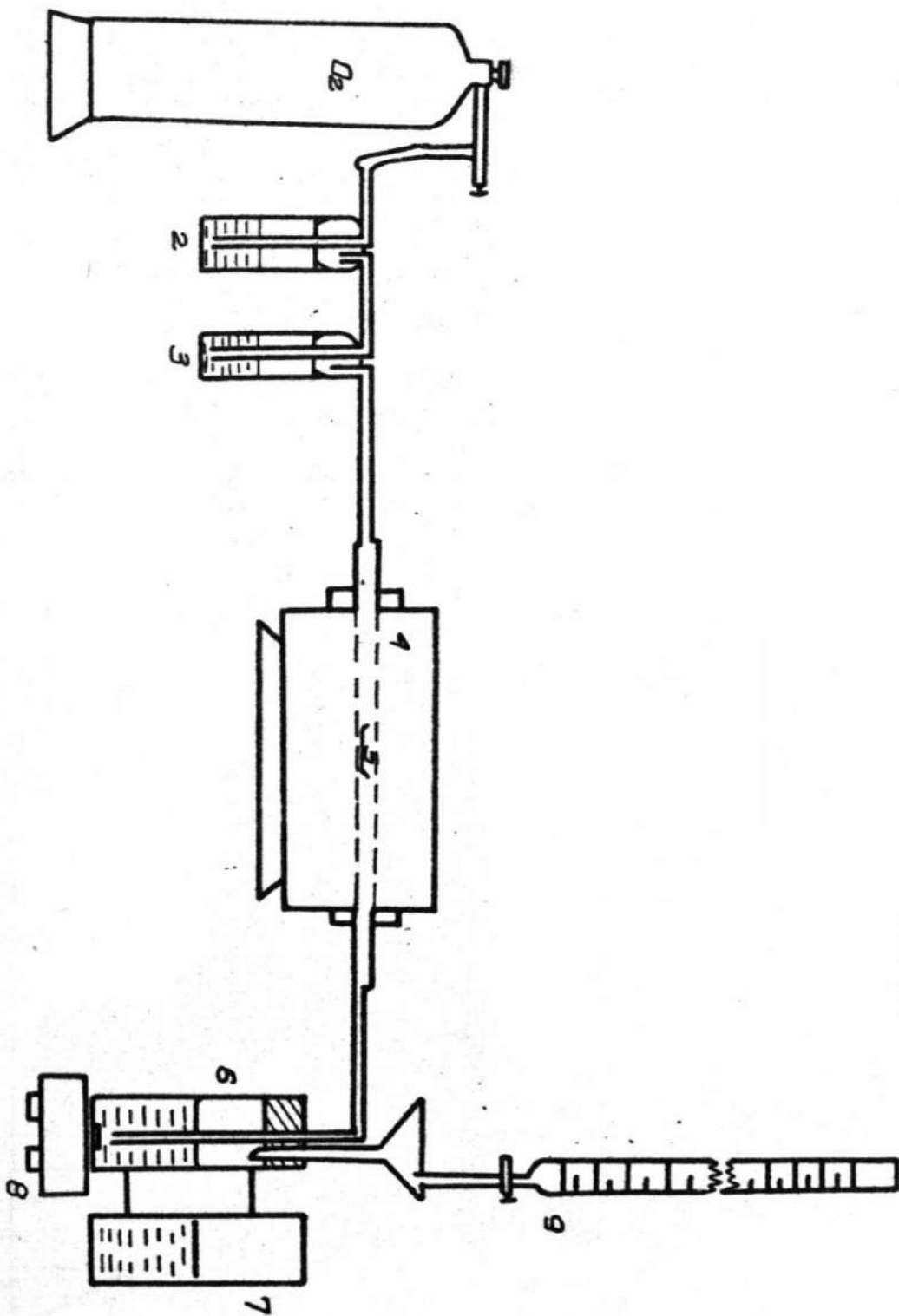


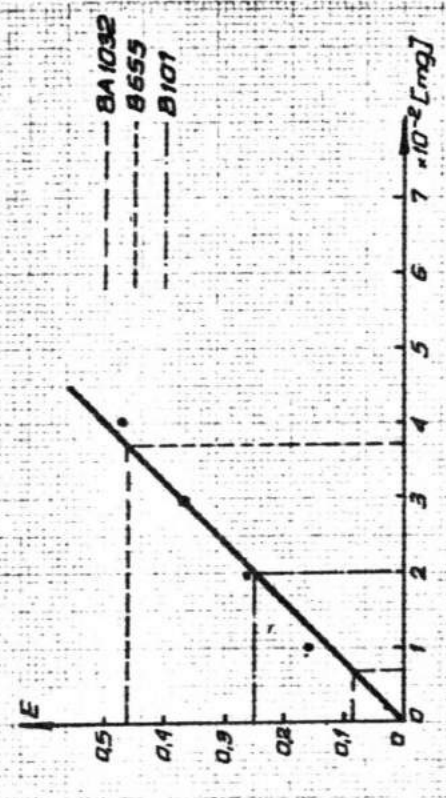
Рис. 1
Спектофотометр на щель
WIDZIAJNE SPEKOL
Carl Zeiss - Jena (NED)

Rys. 2

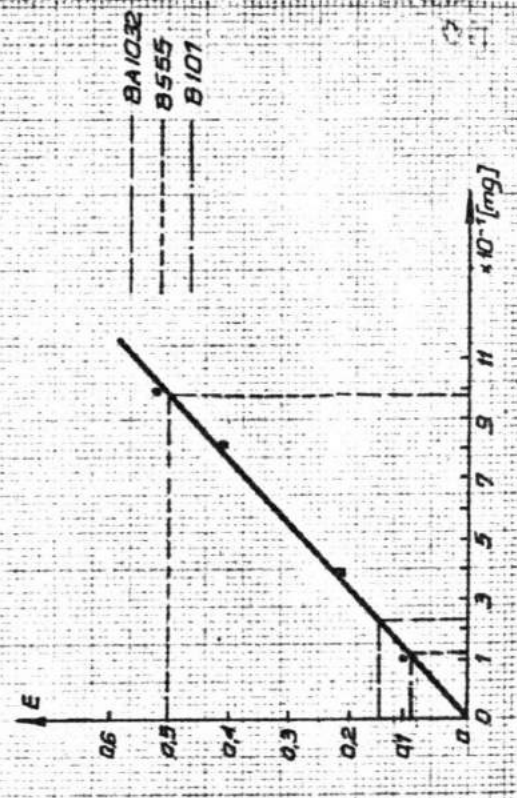
Schemat aparatury do oznaczenia siarki metodą spalania



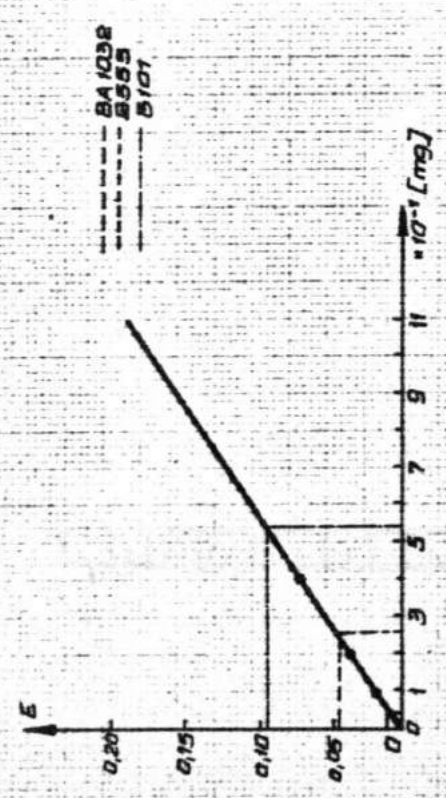
Rys. 4
Kolorymetryczne oznaczenie antymonu



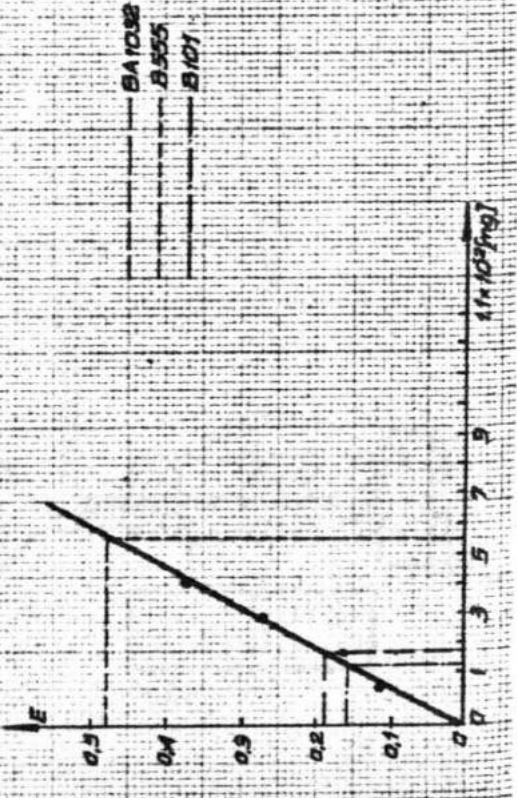
Rys. 6
Kolorymetryczne oznaczenie cynku



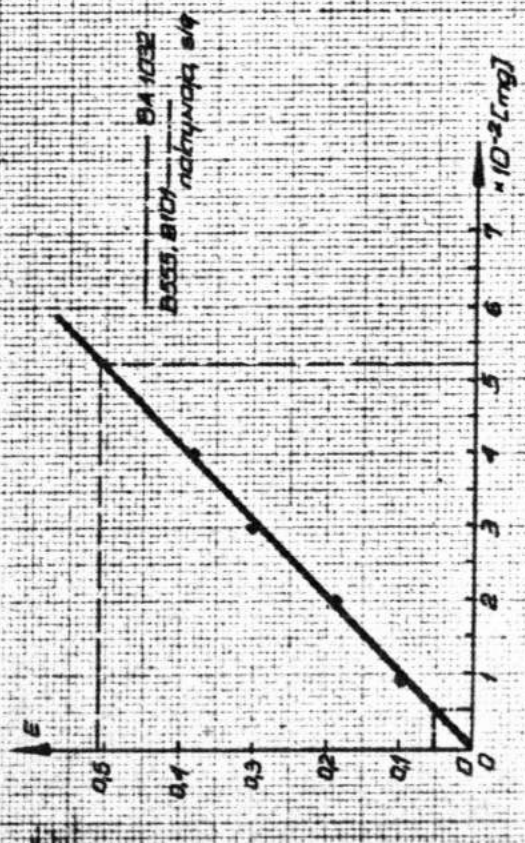
Rys. 3
Kolorymetryczne oznaczenie cynku



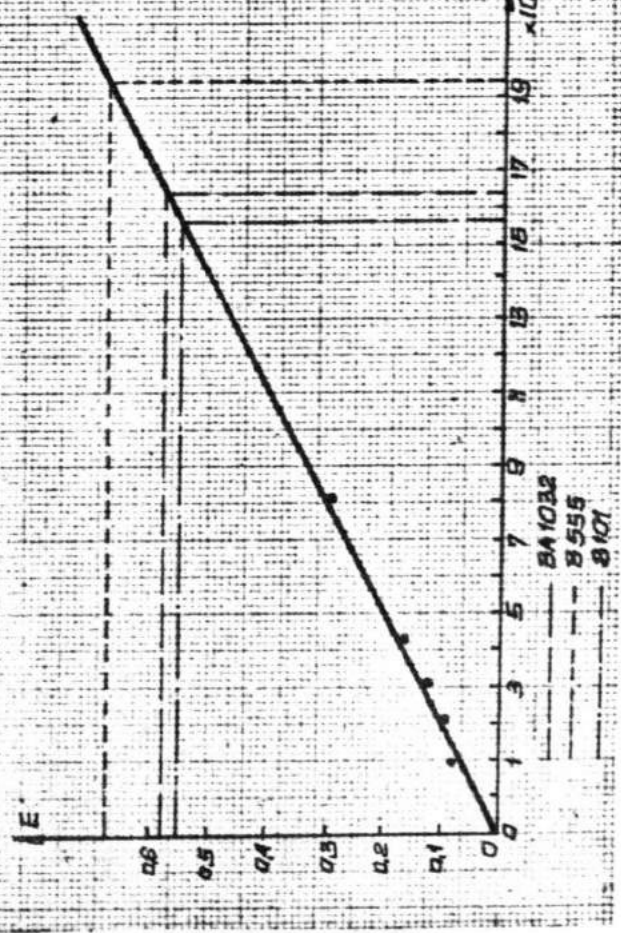
Rys. 5
Kolorymetryczne oznaczenie bizmutu



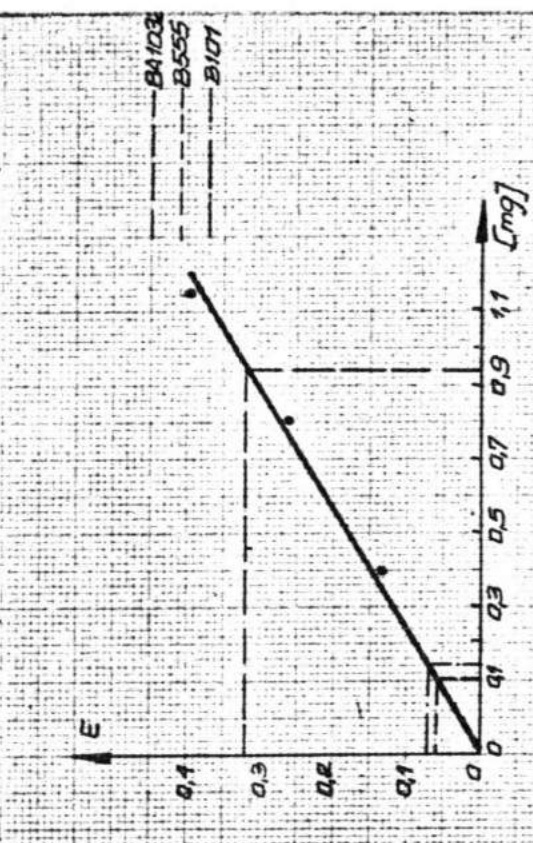
Rys. 7
Kalorymetryczne oznaczenie glinu



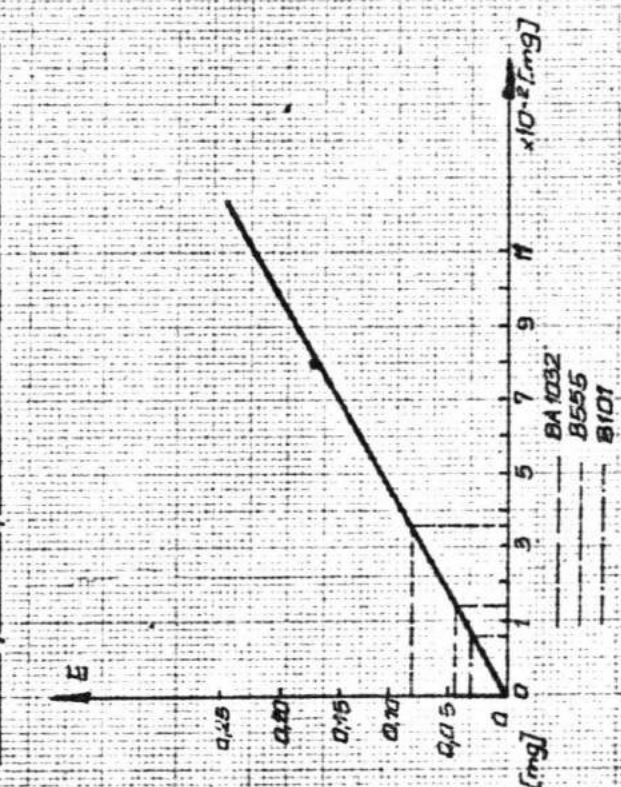
Rys. 9
Kalorymetryczne oznaczenie miedzi



Rys. 8
Kalorymetryczne oznaczenie manganu

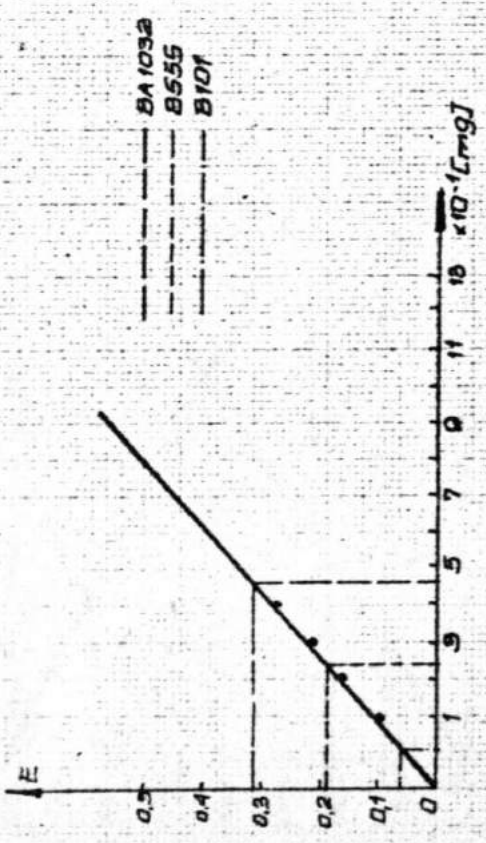


Rys. 10
Kalorymetryczne oznaczenie niklu



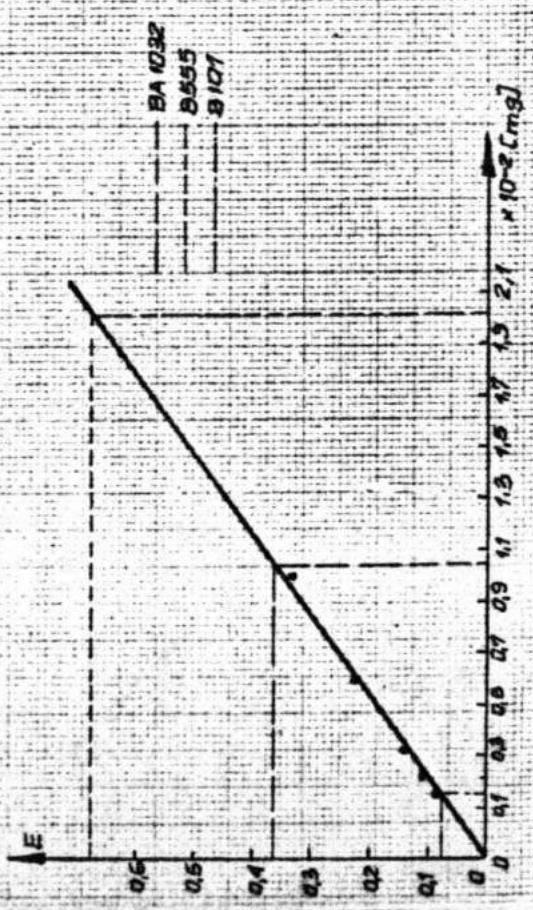
Rys. 11

Kolorymetryczne oznaczenie żelaza



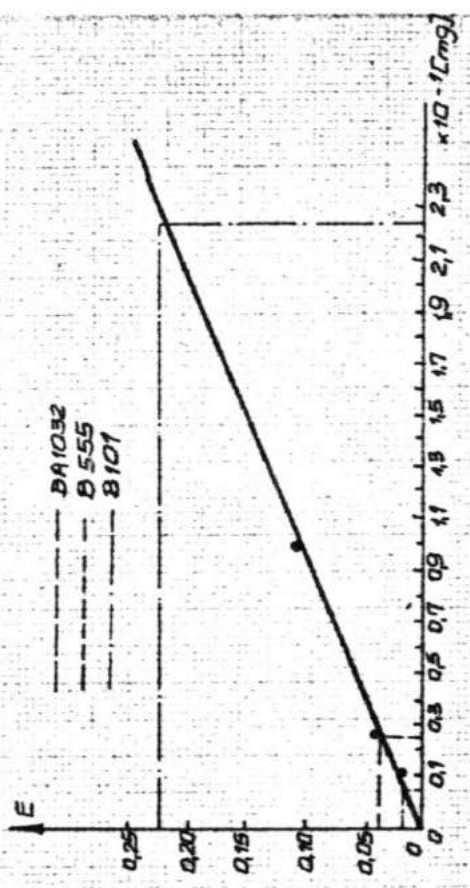
Rys. 13

Kolorymetryczne oznaczenie arsenu



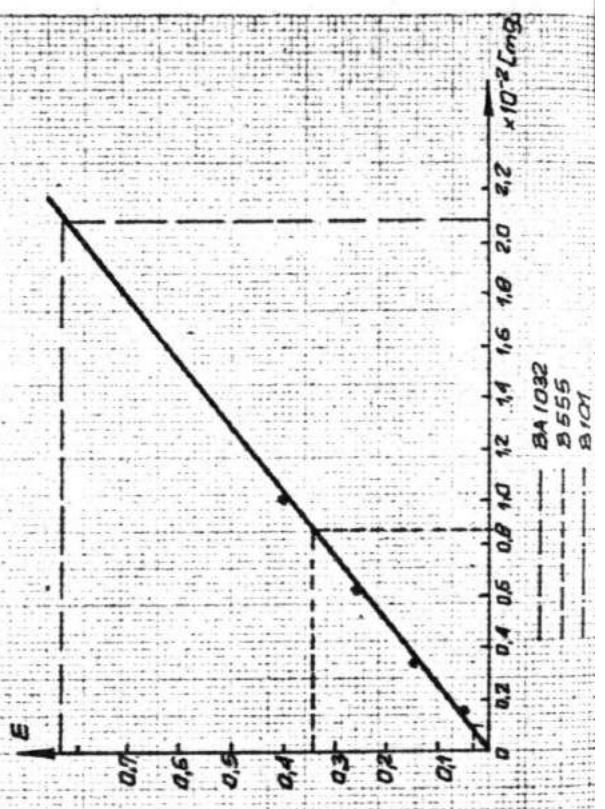
Rys. 12

Kolorymetryczne oznaczenie fosforu



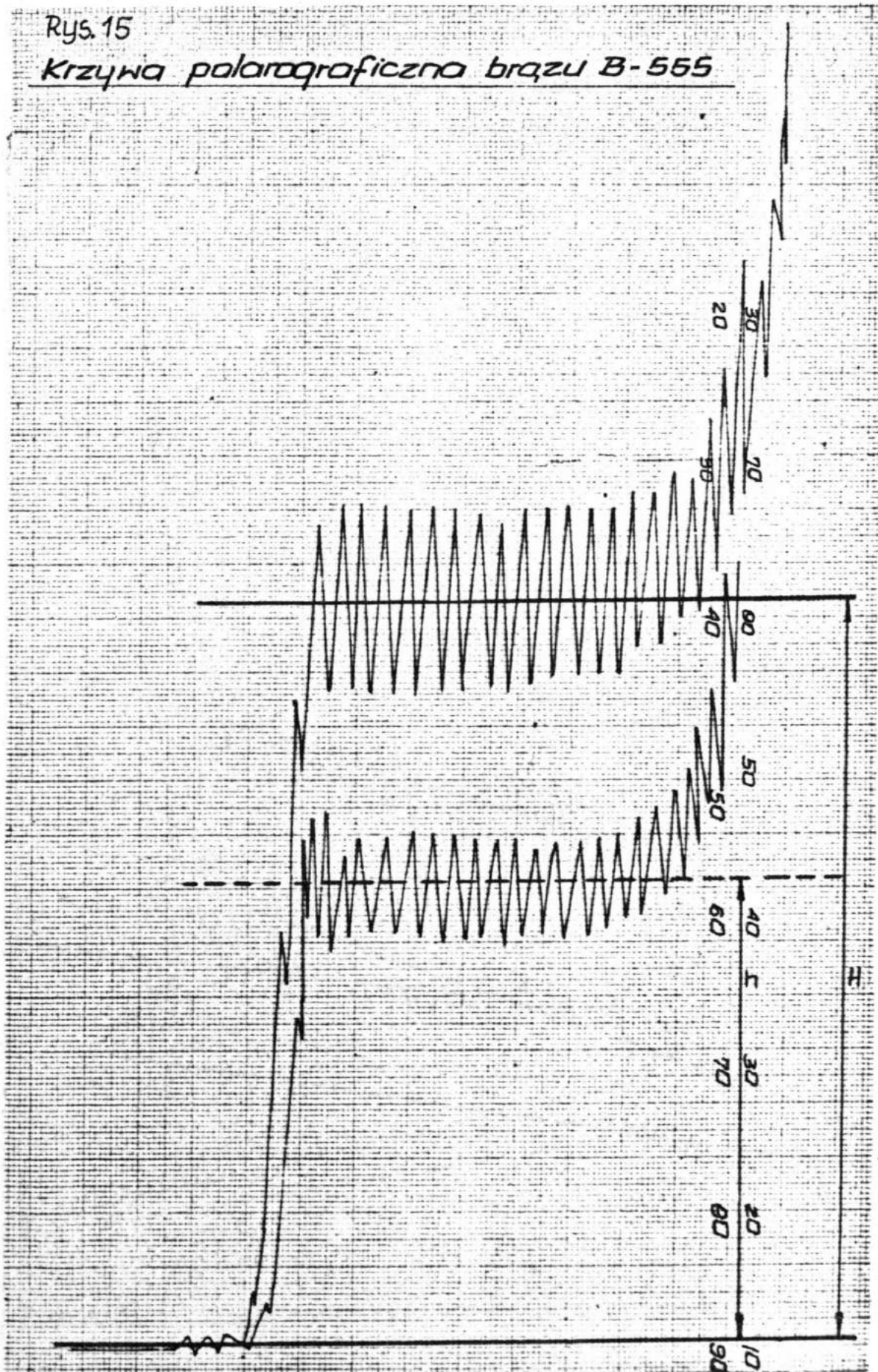
Rys. 14

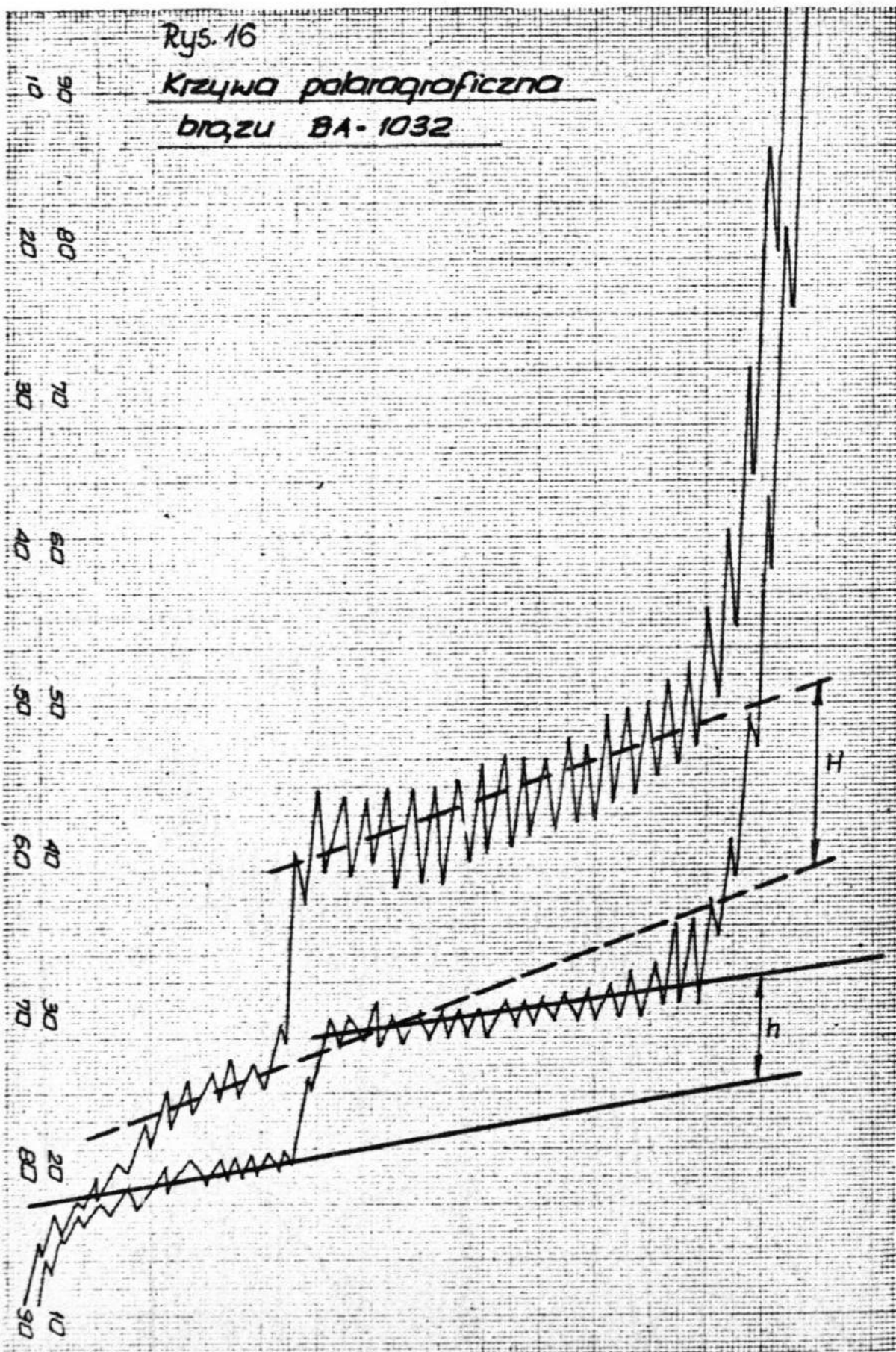
Kolorymetryczne oznaczenie krzemu



Rys. 15

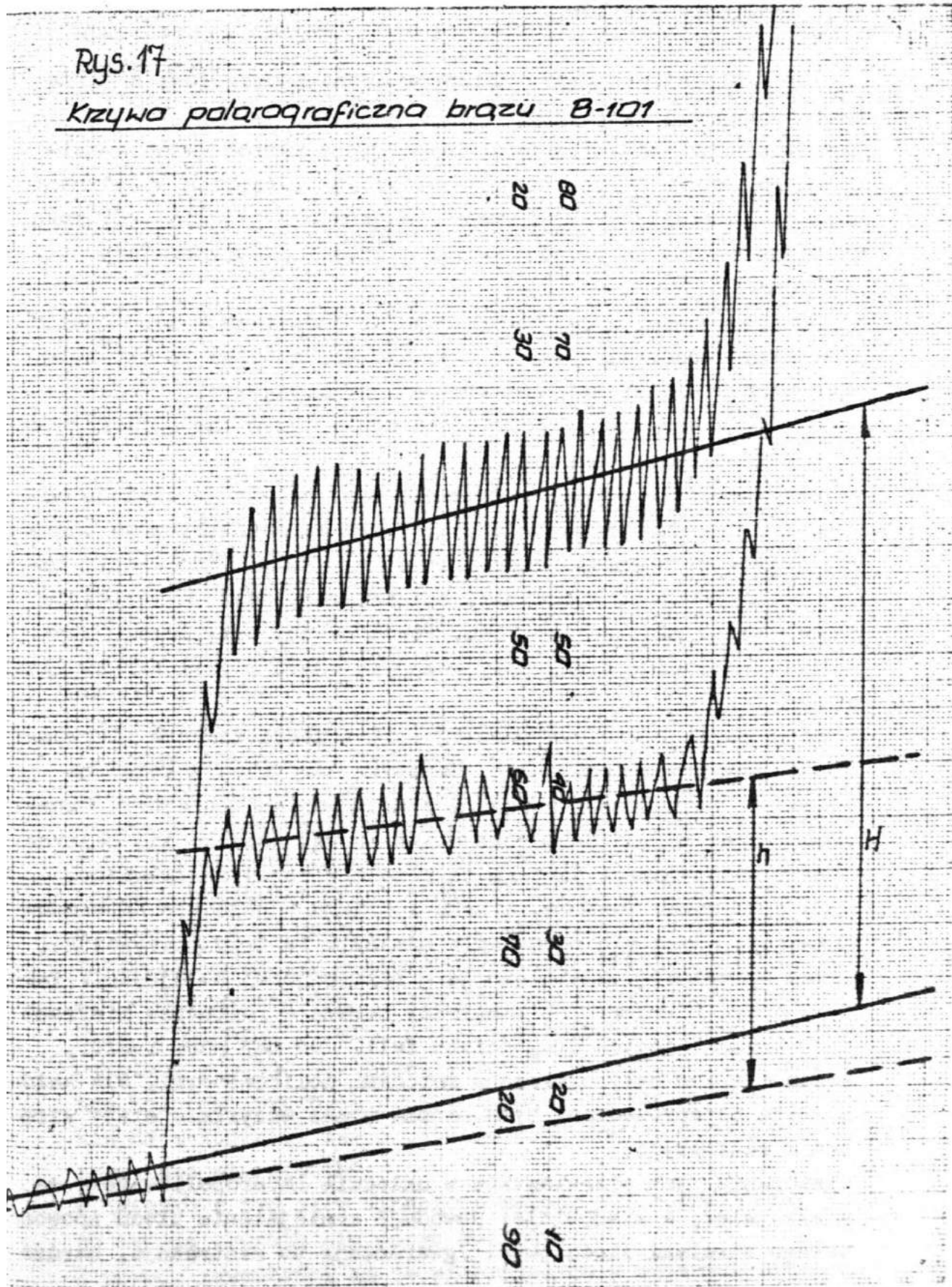
Krzywa polarograficzna brązu B-555





Rys. 17

Krzywa polarograficzna brązu B-101



3.0. Omówienie wyników

W niniejszej pracy przeprowadzono szczegółową analizę trzech brązów o symbolach: B-555, BA-1032, B-101. Najważniejszym zadaniem było opracowanie takich metod analitycznych, które byłyby stosunkowo proste i szybkie w wykonaniu przy jednoczesnym wyeliminowaniu substancji trującej /cyjanku/. Omówione metody są przedstawione w części doświadczalnej / strona 115-164/.

W celu porównawczym zestawiono wyniki otrzymane w toku analiz z wynikami podanymi w atęście hutniczym, chociaż te ostatnie otrzymano w większości wypadków metodami wagowymi. Szczególnie dużo uwagi poświęcono cynie, gdyż ona sprawiała duże trudności przy oznaczaniu.

Metoda fenylofluoronowa oznaczania cyny należy do czułych metod, lecz bardzo pracochłonnych. Przed kolorymetrycznym pomiarem trzeba strąceniowo oddzielić cynę z MnO_2 . Oddzielanie takie jest trudne do wykonania, bo otrzymany osad po strąceniu stapia się z nadtlenkiem sodu. Powoduje to, przy użyciu zbyt małych tygli niklowych, duży rozprysk osadu i duże straty ilościowe.

Przy metodzie ditiolowej oddziela się przeszkadzające pierwiastki od cyny przez destylację. Napotyka się tutaj z kolei na trudności techniczne, związane z montowaniem aparatury. Oznaczenie cyny metodą 8-hydroksychinolinową, okazało się najprostsze i najszybsze i dlatego tą metodą w pracy zastosowano. Przy oznaczaniu fosforu, arsenu i krzemu w układzie heteropolikwasów, udało się równolegle oznaczyć te trzy pierwiastki. Przez ekstrakcję oddzielono je w następującej kolejności: fosfor, arsen i krzem; ich kompleksy barwne w roztworze mierzono przy trzech różnych długościach fali. Do tej pory fosfor, arsen i krzem były oznaczane metodami molibdenowymi, ale każda analiza przeprowadzana była osobno przez wszystkie etapy strącenia i ekstrakcji.

Oznaczenie tych pierwiastków w układzie heteropolikwasów, ma wiele zalet, a mianowicie: powoduje zmniejszenie błędów spowodowanego stratami ilościowymi /gwarantuje to ekstrakcja, bardzo

specyficzna/, krótki czas wykonywania analizy, małe zużycie odczynników.

Kłopoty z oznaczaniem wielu pierwiastków np: oznaczaniem bismutu, siarki, spowodowane było bardzo dużą zawartością miedzi w stopach.

Oznaczanie więc wielu pierwiastków było możliwe dopiero po oddzieleniu miedzi. Zamaskowanie miedzi, której zawartość procentowa wynosi 80-90 nie dawało żadnych rezultatów.

Miedź oddzielano na drodze elektrolitycznej, ale jej zawartość procentową oznaczano metodą kolorymetryczną - metodą z zastosowaniem Na-DDTK.

Jak już wspomniano duże trudności wystąpiły z oznaczaniem siarki.

Siarka w brązie występuje w bardzo małej ilości, rzędu 0,001 % do 0,001 %. Próbowano oznaczyć siarkę, przeprowadzając ją w siarczan baru w środowisku kwaśnym, roztworem chlorku barowego. Siarka była związana w postaci osadu $BaSO_4$. Po wyprażeniu i zważeniu osadu, stwierdzono, że powstał osad o składzie nieodpowiadającym siarczanowi baru, co eliminuje tę metodę do oznaczania siarki.

Starano się oznaczyć siarkę stosując pośrednie oznaczanie miazeczkowe czernią eriochromową T. Metoda ta daje efekty, gdy zawartość siarki jest bardzo duża. W przypadku małych ilości siarki nie następuje utworzenie się kompleksu a w związku z tym i ta metoda okazała się niekorzystna. Tysięczne części zawartości procentowej można oznaczyć dogodnie na drodze spalania $S \longrightarrow SO_2$ w strumieniu tlenu. Korzystając z tej metody /11/, udało się oznaczyć % zawartość siarki bardzo dokładnie. Przy tym wyżej wymieniona metoda jest szybka do wykonania.

Przy oznaczaniu ołowiu, chcąc wyeliminować cyjanki, nie skorzystano z metod kolorymetrycznych. Wszystkie opracowania metod kolorymetrycznych podają sposoby oznaczania proste i szybkie do wykonania, ale z użyciem cyjanków jako środka maskującego inne pierwiastki.

W związku z tym ołów oznaczono metodą polarograficzną, która to metoda okazała się dosyć dokładna.

Z powodu zawartości aż 14 pierwiastków w badanych brązach,

metody kolorymetrycznych oznaczeń dają czasem rozbieżne wyniki. Jest to spowodowane niemożliwością dokładnego oddzielenia pierwiastków od siebie, czy to drogą strąceniową, czy też drogą ekstrakcji.

Wolno jednak sądzić, że w większości oznaczeń udało się uzyskać wyniki bardzo dokładne i zgodne z atestem hutniczym brązów. W tablicy nr 13 podano zestawienie wyników, otrzymanych z przeprowadzonych oznaczeń, w porównaniu z wynikami atestu hutniczego.

Tablica nr 15 podaje zestawienie wyników otrzymanych w toku analiz z podziałem pierwiastków na składniki stopowe i zanieczyszczenia.

Oceniając zastosowane metody analityczne uważa się je za bardzo dokładne i względnie proste w wykonaniu. Niezbędna jednak jest duża precyzja i praktyka w posługiwaniu się spektrofotometrem i polarografem, jak i przy wykonywaniu innych czynności typowo laboratoryjnych.

Przy tak dużej ilości składników 14 jest niemożliwe uniknięcie niewielkich błędów w oznaczeniach.

Są one jednak tak nieznaczne i wystąpiły w niniejszych badaniach tak rzadko, że nie mają żadnego wpływu na dokładność wyników.

4.0. Streszczenie wyników

- 1/ zbadano pod względem ilościowym następujące brązy: B-555, Ba-1032, B-101, w skład których wchodziło po 14 pierwiastków.
- 2/ Cynę oznaczono kolorymetrycznie metodą z 8-hydroksychinoliną i otrzymano wyniki bardzo dokładne, w porównaniu z atestem hutniczym różniące się tylko w jednym oznaczeniu o 0,01 %.
- 3/ Antymon oznaczono kolorymetrycznie metodą z rodaminą B. Otrzymano wyniki nie różniące się nawet o 0,001 %.
- 4/ Bizmut oznaczono kolorymetrycznie metodą z oranżem ksylenolowym. Wyniki tak, jak w atescie hutniczym.

- 5/ Cynk oznaczono kolorymetrycznie metodą ditizonową. Pewna rozbieżność występuje przy jednym oznaczeniu, różniąc się o 0,01 %.
- 6/ Glin oznaczono kolorymetrycznie metodą aluminową. Wynik przy jednym oznaczeniu różni się o 0,1 %.
- 7/ Mangan oznaczono kolorymetrycznie metodą nadjodanową. Wyniki nie różnią się od wyników atestu hutniczego.
- 8/ Miedź oznaczono kolorymetrycznie metodą z NaDTTK. Wyniki różnią się w dwóch oznaczeniach o 0,01 % a w jednym przypadku o 0,1 %.
- 9/ Nikiel oznaczono kolorymetrycznie metodą dwumetyloglioksymową. Wyniki otrzymano zgodne z atestem hutniczym.
- 10/ Żelazo oznaczono kolorymetrycznie metodą z o-fenantroliną. Wynik tylko w jednym przypadku różni się o 0,01 %.
- 11/ Arsen, fosfor i krzem oznaczono kolorymetrycznie w układzie heteropolikwasów.
Wyniki tak, jak w atescie hutniczym.
- 12/ Ołów oznaczono polarograficznie metodą dodatków.
Wyniki różnią się o 0,01 %.
- 13/ Siarkę oznaczono miareczkowo metodą spalań w strumieniu tlenu. Wyniki otrzymano identyczne w porównaniu z atestem hutniczym.

BIBLIOGRAFIA

- 1/ G.W. Ewing, Metody instrumentalne w analizie chemicznej. PWN Warszawa 1964
- 2/ J. Jemielewski, Odlewnictwo metali nieżelaznych. WNT Warszawa 1970
- 3/ Z. Marczenko, Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków. WNT Warszawa 1968
- 4/ Z. Marczenko, Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej, PWN Warszawa 1959
- 5/ J. Minczewski - Z. Marczenko, Chemia analityczna. PWN Warszawa 1965
- 6/ H.G. Morrison - H. Freiser, Ekstrakcja w chemii analitycznej, WNT Warszawa 1960

- 7/ J. Perliński - M. Kubiak, Tablice metali nieżelaznych. Wyd. "Śląsk", Katowice 1970
- 8/ K. Sękowski - J. Piaskowski - Z. Wojtowicz, Atlas struktur znormalizowanych stopów odlewniczych. WNT Warszawa 1972
- 9/ Z. Wendorff, Metaloznawstwo z obróbką cieplną. PWN Warszawa 1970
- 10/ K. Wesołowski, Metaloznawstwo. WNT Warszawa 1966
- 11/ Polski Komitet Normalizacyjny, Analiza chemiczna brązów. PN-70 /H-04745 WNT Warszawa 1970
- 12/ Polski Komitet Normalizacyjny, Odlewnicze stopy miedzi. PN-70 H-87026, WN Warszawa 1970
- 13/ E. Baumgärtel - P. Gurter, Z.an.Chem. 20P, 417 1965
- 14/ E.N. Pollocy - L.P. Zopati, Anal. Chem. 37,290 1965
- 15/ C.L. Luke, Anal. Chem. 31,1903 1959
- 16/ N.P. Strelnikowa - F.F.Łyscjew, Zawod. lab. 28,659 1962
- 17/ G. Gottschalk, Z. anal. Chem. 212,303 1965
- 18/ C.L. Luke - K.C. Braun, Anal.Chem. 24,1120,1122 1952
- 19/ M.A.D. Desesa - L.S. Rogers, Anal.Chem. 26,1381 1954
- 20/ N.A. Filipow - L.I. Kuzniecowa, Zawod.lab. 5,536 1950
- 21/ R.A. Dagnall - T.S. West - D. Young, Talanta 12,583, 589 1965
- 22/ A. Jewsbury, Analyst 78, 363 1953
- 23/ R.M. Penner - W.R. Inkan, Talanta 10, 997 1963
- 24/ R.W. Ramette - E.B. Sandell, Anal.Chim.Acta 13, 455 1955
- 25/ J.D. Ans, Chmisch-technische Untersuchungsmethoden, Berlin 1939
- 26/ Polski Komitet Normalizacyjny, Atest hutniczy Zakł. Hutniczo-Przetwórcze Metali Nieżelaznych - Wrocław Kontrola Techniczna
B 101 596 - DKJ/14273/ż/72
B 555 370 - DKJ/14273/ż/72
BA 1032 2623 - DKT/4303/ż/72

THE ELABORATE OF CHEMICAL ANALYSES METHODS OF BRONZEZ WITH
ESPCIALY REGARD FOR TIN

Summary

The next bronzez were quantitative analysed: B-555, BA-1032 and
B-101

The analyse included 14 elements.

On colorometric way were indicate:

- 1/ tin with use of 8-hydroxyquinoline
- 2/ antimony - with rhodamine B
- 3/ bismuth - with xylen ole orange
- 4/ zinc - according the dithizone method
- 5/ aluminium - according the aluminate method
- 6/ manganese - accerding the periodine method
- 7/ copper - with Na DTTK
- 8/ nickel - with dimethylglyoxime
- 9/ iron - with o-phenantrolin
- 10/ arsenic, phosphorus and silicon - in arrangement of hetero-
pyacids
- 11/ lead - on polagraphic way
- 12/ sulphur - in titration way by combustion method in axxygen
stream.

The all obtain ed results were in full consent with the corres-
ponding melting certificates.

