Hutnictwo Żelaza i Stali	NORMA BRANŻOWA	BN-72/0602-25
	Analiza chemiczna stali. Oznaczanie bizmutu i cyny.	Gr.kat.III 09

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości bizmutu i cyny w stali metodą fotometryczną.

1.2. Zakres stosowania metod. Metodę fotometryczną do oznaczania bizmutu należy stosować dla zakresu zawartości od 0,0002% do 0,01%. Metodę fotometryczną do oznaczania cyny należy stosować dla zakresu zawartości od 0,0002% do 0,05 %.

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Wymagania ogólne

2.1.1. Czystość odczynników. Jeżeli nie podano inaczej przy wykonywaniu oznaczania należy stosować odczynniki o stopniu czystości ch.cz. Do przygotowania roztworów i podczas wykonywania oznaczań należy używać wody destylowanej.

2.1.2. Dokładność ważenia. Próbki do analizy chemicznej należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g.

2.1.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczań, których różnice nie przekraczają różnic dopuszczalnych dla danej metody i zakresu zawartości pierwiastka.-

2.2. Zasada oznaczania. Przeprowadzenie próbki do roztworu przez rozpuszczenie w kwasie solnym i fluorowodorowym w obecności nadtlenku wodoru. Oddzielenie bizmutu i cyny na kolumnie jonowymiennikowej. Wytworzenie w eluacie barwnego kompleksu bizmutu z oranżem ksylenolowym /pH 1,2 ÷ 1,5/, a cyny z fenylofluoronem /pH 1÷1,2/. Pomiar intensywności zabarwienia wytworzonych kompleksów na drodze fotometrycznej.

2.3. Aparatura i przyrządy

a/ Kolumna jonowymiennikowa /rys 1/

b/ Spektrofotometr z możliwością pomiaru przy λ = 500 nm i 530 nm w kuwetach 1 cm i 5 cm.

2.4. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas solny /1,18/ i roztwory 2 n i 0,005 n.

b/ Kwas siarkowy /1,83/, roztwory 1+1, 2 n i 0,1 n.

c/ Kwas fluorowodorowy, roztwór 38-procentowy.

d/ Kwas askorbinowy, roztwór 2-procentowy.

e/ Amoniak /0,91/.

f/ Nadtlenek wodoru- 30-procentowy.

g/ Fluorek sodowy, roztwór 0,1 - procentowy.

h/ Bufor octanowy: 225 g octanu sodowego uwodnionego rozpuścić w wodzie, dodać 120 cm^3 80-procentowego kwasu octowego i całość rozcieńczyć wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 do kreski i wymieszać.

Instytut Metalurgii Żelaza

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem Nr 42/72 z dnia 7.10.72 jako norma obowiązująca w zakresie czynności przewidzianych normą od dnia 1.01.1973 r.

DRUK ZD w IMŻ.3.73.n.300+15 Cena 8,50 zł

i/ Oranż ksylenolowy, roztwór 0,01 - procentowy w 0,1 n kwasie siarkowym.

j/ Fenylofluoren, roztwór alkoholowy 0,02-procentowy: 0,02 g fenylofluoronu rozpuścić w alkoholu etylowym w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm^3 z dodatkiem 2 kropli kwasu siarkowego /1+1/. Stosować roztwór przygotowany na godzinę przed użyciem.

k/ Guma arabska, roztwór 1-procentowy.

l/ Anionit Dowex 1x1 w postaci chlorkowej o uziarnieniu 50 ÷ 100 mesh.

ł/ Roztwory wzorcowe bizmutu:

Roztwór A . 0,25 g bizmutu metalicznego o czystości 99,99% rozpuścić w 5 cm^3 kwasu azotowego /1,40/. Po wygotowaniu tlenków azotu roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3 i dopełnić do kreski 1 n kwasem siarkowym. 1 cm^3 wzorcowego roztworu A zawiera 0,5 μg Bi.

Roztwór B. Odmierzyć pipetą 20 cm^3 roztworu A, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 i dopełnić do kreski 0,1 n kwasem siarkowym. 1 cm^3 roztworu wzorcowego B zawiera 10 μg Bi.

m/ Roztwory wzorcowe cyny:

Roztwór A. 0,25 g cyny metalicznej o czystości 99,99 % rozpuścić w 50 cm^3 kwasu solnego /1,18/ z dodatkiem roztworu nadtlenku wodoru. Po rozpuszczeniu dodać 100 cm^3 kwasu solnego /1,18/, przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3 i uzupełnić wodą do kreski. 1 cm^3 wzorcowego roztworu A zawiera 1 μg Sn.

Roztwór B. Odmierzyc pipetą 10 cm^3 roztworu wzorcowego A, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 i uzupełnić do kreski 2 n roztworem kwasu solnego. 1 cm^3 wzorcowego roztworu B zawiera 10 μg Sn.

2.5. Przygotowanie krzywych wzorcowych

2.5.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej dla bizmutu: Do 6-ciu kolb pomiarowych pojemności 25 cm^3 odmierzyć mikrobiuretą 0;1,0,2,0, 3,0, 4,0, 5,0 cm^3 wzorcowego roztworu bizmutu B co odpowiada 0,10, 20, 30, 40, 50 μg Bi. Następnie dodać po 1 cm^3 roztworu kwasu askorbinowego, 1 cm^3 roztworu fluorku sodowego i 2 cm^3 roztworu oranżu ksylenolowego. Kolby uzupełnić do kreski 0,1 n kwasem siarkowym i wymieszać. Po 10 min wykonać pomiar ekstynkcji w kuwetach 5 cm przy długości fali λ = 530 nm, stosując jako porównawczy roztwór nie zawierający roztworu wzorcowego.

Wykonać po 6 oznaczań dla każdego punktu krzywej i z uzyskanych wyników średnich wykreślić krzywą wzorcową.

2.5 2. Przygotowanie krzywej wzorcowej dla cyny. Do 6-ciu zlewek pojemności 150 cm^3 odmierzyć mikrobiuretą 0;1,0,2,0,3,0,40, 5,0 cm^3 wzorcowego roztworu cyny B, co odpowiada 0, 10, 20, 30, 40, 50 μg Sn. Następnie dodać po 3 cm^3 roztworu kwasu siarkowego /1+1/ i odparować do ukazania się par kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu spłukać ścianki zlewek wodą i roztwory zneutralizować /pH = 7/ wobec papierka uniwersalnego, dodając kroplami amoniak. Po zneutralizowaniu dodać po 2 cm^3 roztworu kwasu siarkowego /1+1/. Następnie roztwory przelać do kolb pomiarowych pojemności 50 cm^3 i po ochłodzeniu dodać kolejno: po 2 cm^3 roztworu gumy arabskiej, 5 cm^3 roztworu fenylofluoronu i 5 cm^3 roztworu buforowego. Kolby uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Po 60 min wykonać pomiar ekstynkcji w kuwetach 1 cm przy długości fali λ = 500 nm, stosując jako porównawczy, roztwór nie zawierający roztworu wzorcowego cyny. Wykonać po 6 oznaczań dla każdego punktu krzywej i z uzyskanych wyników średnich wykreślić krzywą wzorcową.

2.6. Przygotowanie kolumny jonowymiennej: około 5 g Dowexu 1x1 zalać wodą i pozostawić na okres 24 godz. Zawiesiną tą wypełnić kolumnę na wysokość około 15 cm. Anionit w kolumnie jonowymiennikowej powinien być stale mokry, a poziom roztworu powinien być wyższy od poziomu anionitu. Kolumna musi być całkowicie odpowietrzona. Przez kolumnę przepuścić 100 cm^3 0,005 n roztworu kwasu solnego do przemywania, ustalając szybkość przepływu na około 2 cm^3 /min. Następnie przepuścić 100 cm^3 2 n kwasu solnego z tą samą szybkością. Tak przygotowaną kolumna gotowa jest do wprowadzenia roztworu próbki badanej.

2.7. Wykonanie oznaczania

2 7.1. Przygotowanie roztworu próbki. W zależności od procentowej zawartości bizmutu i cyny odważyć próbkę stali i rozpuścić w kwasie solnym w ilościach wg tablicy.

Tablica

Zawartość Bi %	Zawartość Sn %	Odważka stali g	Objętość kwasu solnego /1,18/ do rozpuszczania cm^3
od 0,0002 do 0,001	od 0,0002 do 0,001	4	25
pow. 0,001 do 0,005	pow. 0,001 do 0,005	2	25
pow. 0,005 do 0,01	pow. 0,005 do 0,01	1	20
	pow. 0,01 do 0,05	0,5	20

Odważkę próbki umieścić w wysokiej zlewce pojemności 250 cm^3. Po dodaniu kwasu solnego /1,18/ rozpuszczać próbkę bez ogrzewania dodając kolejno około 3 cm^3 roztworu kwasu fluorowodorowego i 5 cm^3 roztworu nadtlenku wodoru /dodawać kroplami/.

Po zaprzestaniu burzliwej reakcji i całkowitym rozpuszczeniu próbki roztwór zagotować i utrzymywać w temperaturze wrzenia przez 5 min. Po ochłodzeniu uzupełnić roztwór próbki wodą do objętości 100 cm^3 w celu zapewnienia normalności roztworu w granicach 2 ÷ 2,5 n. Następnie roztwór przesączyć przez sączek średni bezpośrednio do rozszerzonej części kolumny jonowymiennikowej. Szybkość przepływu ustalić na 2 cm^3 /min jak przy przygotowaniu kolumny. Wypływający roztwór odrzucić. Po przepuszczeniu przez kolumnę całego roztworu badanego opłukać zlewkę i przemyć kolumnę 100 cm^3 2 n roztworu kwasu solnego /przemywać niewielkimi porcjami/. Pod koniec przemywania roztwór wypływający powinien być całkowicie bezbarwny tj.wolny od żelaza. W przypadku gdyby 100 cm^3 2 n roztworu kwasu solnego nie wystarczyło do całkowitego wymycia z kolumny żelaza, należy porcję kwasu solnego zwiększyć. Następnie w celu wyeluowania bizmutu i cyny należy przepuścić przez kolumnę 60 cm^3 2 n roztworu kwasu siarkowego z uprzednio ustaloną szybkością, zbierając eluat do czystej zlewki pojemności 150 cm^3. W momencie kiedy roztwór 2 n kwasu siarkowego zrówna się z poziomem anionitu należy zamknąć kurek wypływający, a uzyskany eluat przenieść do kolbki pomiarowej pojemności 100 cm^3, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Roztwór ten stanowi podstawę do fotometrycznego oznaczania bizmutu i cyny.

Po skończonym eluowaniu kolumnę przepłukać 50 cm^3 wody, a następnie 100 cm^3 roztworu 0,005 n kwasu solnego i w tym roztworze pozostawić. Przed przystąpieniem do ponownego oznaczania przygotować kolumnę wg 2.6.

2.7.2. Oznaczanie zawartości bizmutu. W zależności od przewidywanej zawartości bizmutu w próbce pobrać odpowiednią objętość roztworu przygotowanego wg 2.7.1., przy czym zawartość w niej bizmutu nie powinna przekraczać 50 μg.

Pobrany roztwór umieścić w zlewce pojemnosci 150 cm^3 i ostrożnie odparowywać do ukazania się gęstych par kwasu siarkowego Po ochłodzeniu, ścianki zlewki opłukać niewielką ilością wody i ponownie odparować do par kwasu siarkowego. Czynność tę powtórzyć 3-krotnie, dodając przed ostatnim odparowywaniem 5 kropli roztworu nadtlenku wodoru. Po ochłodzeniu ścianki zlewki opłukać niewielką ilością wody i zneutralizować amoniakiem wobec papierka uniwersalnego. Następnie dodać 2 cm^3 1 n roztworu kwasu siarkowego, całość przenieść do kolby pomiarowej pojemności 25 cm^3 i dalej postępować wg 2.5.1. Równolegle z próbką badaną wykonywać ślepą próbę przeprowadzając ją przez wszystkie etapy analizy. Roztwór ślepej próby użyć jako porównawczy przy pomiarze fotometrycznym.

2.7.3 Oznaczanie zawartosci cyny. W zależności od przewidywanej zawartości cyny w próbce, pobrać odpowiednią objętość roztworu otrzymanego wg 2.7.1 przy czym nie powinna ona zawierać więcej niż 50 μg cyny. Pobrany roztwór umieścić w zlewce pojemności 150 cm^3 i ostrożnie odparowac do ukazania się gęstych par kwasu siarkowego, ochłodzić, dodać 5 kropli roztworu

nadtlenku wodoru i ponownie odparować do par kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu opłukać ścianki zlewki wodą roztwór zneutralizować /pH. 7/ wobec papierka uniwersalnego dodając kroplami amoniak i dalej postępować wg 2.5.2. Równolegle z próbką badaną wykonywać ślepą próbę, przeprowadzając ją przez wszystkie etapy analizy. Roztwór ślepej próby użyć jako porównawczy przy pomiarze fotometrycznym.

2.8. Obliczanie wyników

2.8.1. Zawartość bizmutu /X/ obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b \cdot 100}{m \cdot 10^6}$$

w którym:

b - zawartość bizmutu odczytana z krzywej wzorcowej na podstawie zmierzonej ekstynkcji, µg,

m - odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

2.8.2. Zawartość cyny /X/ obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b \cdot 100}{m \cdot 10^6}$$

w którym:

b - zawartość cyny odczytana z krzywej wzorcowej na podstawie zmierzonej ekstynkcji, µg

m - odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

2.9. Dokładność oznaczania. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczań nie powinna przekraczać:

przy zawartości bizmutu:

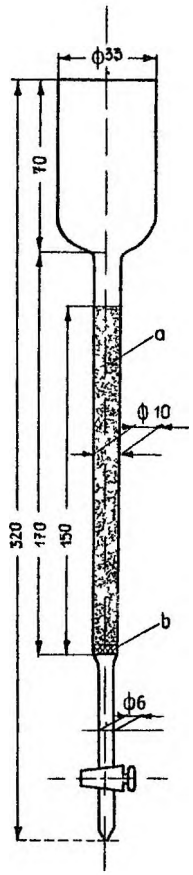
od 0,0002%	do 0,001%	- 0,0001%,
powyżej 0,001%	do 0,01 %	- 0,0005%

przy zawartości cyny:

od 0,0002%	do 0,001%	- 0,0001%,
powyżej 0,001%	do 0,01 %	- 0,0004%,
powyżej 0,01%	do 0,05 %	- 0,004%.-

K O N I E C

BN - 72/0602-25



a - wymieniacz jonowy
b - spiek szklany

Rys. 1

Kolumna jonowymienna