

Hutnictwo Żelaza i Stali	NORMA BRANŻOWA	BN-72/0602-28
	Analiza chemiczna surowki i stali. Oznaczanie zawartości antymonu.	
		gr. katal. III 09

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości antymonu w surowce i stali metodami fotometryczną i polarograficzną.

1.2. Zakres stosowania metod Metoda fotometryczna obowiązuje przy oznaczaniu antymonu w stalach węglowych, elektrotechnicznych, nisko i wysokostopowych w zakresie zawartości od 0,001% do 0,05%. Metoda polarograficzna obowiązuje przy oznaczaniu antymonu w stalach węglowych i elektrotechnicznych w zakresie zawartości od 0,001% do 0,05%.

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Wytyczne ogólne

2.1.1 Czystość odczynników. Jeżeli nie podano inaczej, przy wykonywaniu oznaczania należy stosować odczynniki w stopniu czystości cz.d.a. Do przygotowania roztworów i podczas wykonywania oznaczeń należy używać wodę dystylowaną.

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

2.1.3. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną trzech równoległych oznaczeń, których rozbieżności nie przekraczają różnic dopuszczalnych dla danej metody i zakresu zawartości pierwiastków.

2.2 Metoda fotometryczna

2.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów: azotowego, solnego i siarkowego, odparowanie do ukazania się par SO_3 . Ekstrakcja antymonu z roztworu kwasu solnego eterem izo-propylowym, wytworzenie barwnego kompleksowego połączenia z rodaminą B. Pomiar intensywności zabarwienia organicznego ekstraktu.

2.2.2 Aparatura: fotometr lub spektrofotometr

2.2.3 Odczynniki i roztwory

- a/ Kwas solny /1,18/, roztwory 1n i 1+3
- b/ Kwas azotowy /1,4/ i roztwór 2+3
- c/ Kwas siarkowy /1,84/, roztwór 1+1
- d/ Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 1-procentowy
- e/ Rodamina B -/czterooetylorodamina/, roztwór 0,02 - procentowy w roztworze kwasu solnego 1n
- f/ Eter izo-propylowy
- g/ Roztwory wzorcowe antymonu

Roztwór A: Rozpuścić 0,1000 g /sproszkowanego antymonu metalicznego o czystości nie niższej niż 99,95 % w 25 cm³ kwasu siarkowego /1,84/. Ostudzony roztwór mieszając rozcieńczać wodą, ostudzić i dopełnić wodą do objętości 100 cm³ w kolbie pomiarowej.

1 cm³ roztworu zawiera 1mg antymonu.

Instytut Metalurgii Żelaza

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem Nr 42/ z dnia 7.X.72, jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1.07 1973 r.-

Roztwór B: 10 cm³ roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

1 cm³ roztworu B zawiera 0,01 mg antymonu

h/ Chlorek żelazowy, roztwór 25-procentowy

Odważyć ok. 121 g FeCl₃ · 6H₂O do zlewki pojemności 250 cm³, rozpuścić na gorąco w wodzie i po ochłodzeniu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić do kreski, wymieszać.

2.2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do ośmiu zlewek pojemności 250 cm³ odmierzyć kolejno następujące ilości roztworu wzorcowego antymonu B. 0, 1,0, 2,0, 5,0, 7,5, 10,0; 15,0; 20,0 cm³ a następnie dodać kolejno:

- 15 cm³ roztworu kwasu siarkowego /1+1/, 10 cm³ kwasu solnego /1,18/, 10 cm³ roztworu kwasu azotowego /2+3/, oraz po 4 cm³ roztworu chlorku żelazowego. Zawartość zlewek odparować do ukazania białych par SO₃. Po oziębieniu pozostałość rozpuścić ogrzewając umiarkowanie z dodatkiem 20 cm³ kwasu solnego /1,18/. Uzyskane roztwory przenieść do kolbek pomiarowych pojemności 100 cm³, dopełnić do kreski kwasem solnym /1,18/ i wymieszać dokładnie. Odebrać z każdej kolbki pomiarowej 10 cm³ roztworu i przenieść do rozdzielacza pojemności 100 cm³ dodać 15 cm³ eteru izopropylowego, 35 cm³ wody i wytrząsać silnie w ciągu 1 min. Po rozdzieleniu się warstw usunąć dolną warstwę wodną. Warstwę organiczną wytrząsać następnie przez kilka sekund z 2 cm³ chlorowodoru hydroksyloaminy i po rozdzieleniu się warstw usunąć warstwę dolną. Do rozdzielacza dodać 2 cm³ kwasu solnego 1n i wytrząsać przez kilka sekund. Po usunięciu dolnej warstwy dodać do warstwy organicznej 5 cm³ roztworu rodaminu B i wytrząsać silnie przez 30 s. Po rozdzieleniu się warstw usunąć warstwę dolną. Warstwę organiczną zawierającą kompleksowe połączenie antymonu z rodaminą B przenieść do kuwety 2 cm. Pomiar absorpcji światła wykonać na spektrofotometrze przy długości fali 530 nm lub na fotometrze, stosując filtr świetlny s. 53 i lampę wolframową

Zabarwianie roztworów, ekstrakcje i pomiary absorpcji wykonać trzykrotnie i na podstawie obliczonych średnich wyników wykreslic krzywą wzorcową

2.2.5 Wykonanie oznaczenia. W zależności od zawartości antymonu odważyć próbkę o masie podanej w tablicy 1.

Tablica 1

Zawartość antymonu, %	Odważka próbki, g
od 0,001 do 0,02	1 g
od 0,02 do 0,04	0,5 g
powyżej 0,04	0,25 g

Próbkę umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, dodać 10 cm³ roztworu kwasu azotowego /2+3/, 10 cm³ kwasu solnego /1,18/ i 15 cm³ roztworu kwasu siarkowego /1+1/. Zawartość zlewki odparować do ukazania się białych par SO₃.

Po oziębieniu pozostałość rozpuścić, ogrzewając umiarkowanie z dodatkiem 20 cm³ kwasu solnego /1,18/. Dalej postępować z roztworem próbki jak podano w p. 2.2.4. aż do pomiaru absorpcji barwnego ekstraktu antymonu. Jednocześnie z analizą próbki badanej wykonać ślepą próbę przeprowadzając przez wszystkie stadia analizy takie same ilości odczynników, lecz bez badanej próbki. Od absorpcji roztworu badanej próbki odjąć wartość absorpcji ślepej próby i z krzywej wzorcowej odczytać zawartość antymonu w badanej próbce.

2.2.6. Obliczanie wyników. Procentową zawartość antymonu /X/ obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{b}{m} \cdot 100$$

w którym:

b - zawartość antymonu odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m - odważka próbki w zabarwionej części roztworu, g,

2.2 7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać: przy zawartości antymonu

od 0,001 % do 0,01 % - 0,0005 %,
 powyżej 0,01% do 0,02% - 0,003% ,
 powyżej 0,02% do 0,05% - 0,004 %,

2.3. Metoda polarograficzna

2.3.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasu azotowego i siarkowego, odparowanie do par H_2SO_4 w celu usunięcia kwasu azotowego.

Ekstrakcja benzenem jodkowego kompleksu antymonu ze środowiska H_2SO_4 /1+3/. Reekstrakcja antymonu wodą. Przeprowadzenie w azotan, zredukowanie do antymonu trójwartościowego i pomiar polarograficzny w elektrolicie podstawowym: kwas cytrynowy - cytrynian wapniowy w zakresie potencjałów od minus 0,5 V do minus 0,8 V względem wewnętrznej anody rtęciowej.

2.3.2 Aparatura. Polarograf z pełnym wyposażeniem.

2.3.3 Odczynniki i roztwory.

- a/ Kwas siarkowy /1,83/, roztwory 1+1, 1+3.
- b/ Kwas azotowy /1,4/, roztwory 1+3, 1+4
- c/ Benzen cz.
- d/ Siarczyny sodowy bezwodny, krystaliczny
- e/ Jodek potasowy, roztwór: 16,6g KJ rozpuścić w wodzie, rozcieńczyć do objętości 100 cm³
- f/ Siarczan hydrazyny krystaliczny, roztwór wodny 1-procentowy
- g/ Elektrolit podstawowy: 21 g kwasu cytrynowego rozpuścić w wodzie i uzupełnić do objętości 1 dm³. Roztwór kwasu cytrynowego zmieszać z nasyconym roztworem $Ca(OH)_2$ w proporcji 4:1. Tak sporządzony elektrolit podstawowy jest trwały w ciągu 72 godz.
- h/ Roztwór wzorcowy antymonu: 0,1000 g antymonu metalicznego o czystości nie niższej niż 99,95 % rozpuścić na gorąco w 50 cm³ roztworu kwasu siarkowego /1+3/ z dodatkiem 2 cm³ 30-procentowego nadtlenku wodoru, po ochłodzeniu uzupełnić roztworem kwasu siarkowego /1+1/ do objętości 1 dm³

1 cm³ roztworu wzorcowego zawiera 0,1 mg antymonu.

2.3.4 Wykonanie oznaczania. W zależności od zawartości antymonu w badanej stali odważyć próbkę o masie podanej w tablicy 2.

Tablica 2

Zawartość antymonu, %	Odważka próbki, g
od 0,001 do 0,01	1,0
powyżej 0,01 do 0,03	0,5
powyżej 0,03 do 0,05	0,25

Próbkę rozpuścić na gorąco w 15 cm³ roztworu kwasu siarkowego /1+3/ i 10 cm³ roztworu kwasu azotowego /1+3/ w zlewce pojemności 250 cm³. Odparować do ukazania się gęstych par kwasu siarkowego i pozostawić zlewkę na płycie jeszcze przez około 10 min. Ochłodzić zawartość zlewki, dodać 50 cm³ roztworu kwasu siarkowego /1+3/ oraz 20 cm³ wody i rozpuścić osad siarczanów ogrzewając do wrzenia. Roztwór odparować do objętości 45 do 50 cm³, ochłodzić i przelanie do rozdzielacza pojemności 250 cm³. Objętość roztworu kwasu siarkowego /1+3/ zużytego do popłukania zlewki nie powinna przekraczać 10 cm³.

Do roztworu w rozdzielaczu dodać 1,5 do 2g siarczyny sodowego i wyrzesać. Następnie dodać 6 cm³ roztworu jodku potasowego. Po upływie 2 ÷ 3 min dodać 50 cm³ benzenu i wytrząsać zawartość rozdzielacza w ciągu 1,5 ÷ 2 min. Po rozdzieleniu się warstw odrzucić fazę wodną /dolną/. Fazę organiczną przemyc dwiema porcjami po 20 cm³ roztworu kwasu siarkowego /1+3/ wytrząsając w ciągu kilkunastu sekund. Reekstrahować antymon z fazy organicznej dwiema porcjami po 20 cm³ wody wytrząsając po 30 w czasie reekstrakcji do warstwy wodnej oprócz antymonu przechodzą także cząstki kwasu siarkowego znajdujące się w postaci emulsji w warstwie benzynowej.

Reekstrakty wodne /dolne warstwy/ zebrać w zlewce pojemności 150 cm³ dodać 5 cm³ roztworu kwasu azotowego /1+4/ i odparować do zaniku par kwasu siarkowego.

Do pozostałości w zlewce dodać 1,5 cm³ roztworu siarczamu hydrazyny, wymieszać i odparować do sucha na płycie przykrytej azbestem.

Pozostałość rozpuścić w około 5 cm³ elektrolitu podstawowego, zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym, ogrzać do wrzenia i natychmiast ochłodzić. Zawartość zlewki przenieść do kolby pomiarowej pojemności 10 cm³, zlewkę płukać elektrolitem podstawowym, dołączyć do roztworu w kolbie i uzupełnić do kreski.

Roztwór z kolby przelać do naczynia polarograficznego i przedmuchiwać dwutlenkiem węgla, azotem, lub argonem w ciągu 3 ÷ 5 min. Wykonać pomiar polarograficzny w zakresie potencjałów od minus 0,5 do minus 0,8 V.

Równolegle z analizowaną próbką przeprowadzić przez cały tok analizy odmierzoną objętość roztworu wzorcowego antymonu. Ilość antymonu w odmierzonej objętości roztworu wzorcowego powinna być zbliżona do spodziewanej zawartości antymonu w badanej próbce.

2.3.5. Obliczanie wyników. Zawartość antymonu /X/ obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{h_2} \cdot \frac{h_1}{m} \cdot 100$$

w którym:

m- odważka próbki, g,

b- zawartość antymonu w odmierzonej objętości roztworu wzorcowego, g,

h₁- wysokość fali polarograficznej badanej próbki, mm,

h₂- wysokość fali polarograficznej roztworu wzorcowego przeprowadzonego przez cały tok analizy, mm

2.3.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać następujących wartości:

powyżej 0,001 do 0,01% - 0,0005%,

powyżej 0,01 do 0,02% - 0,003%,

powyżej 0,02 do 0,05% - 0,004%.

K O N I E C