

Jerzy Jurczyk

Zastosowanie benzoesu amonowego
i kompleksometrii w szybkiej
analizie technicznej
w hutnictwie żelaza

Głównice 1965 rok

Jerzy Jurczyk

78.2
88.2
87.2
18.2

(10) (8PK-) 21 882 ZASTOSOWANIE WYKONANIA WYKONANEGO
I KOMPLEKSOWANIE W SZYBKIEJ ANALIZIE TECHNICZNEJ
W WYKONANIU WIELKIE ŻELAZA



R-28

Pracę wykonano w Laboratorium Centralnym Hutnictwa "Pekół" w Rudzie Śląskiej i przedstawiono Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach w celu uzyskania stopnia naukowego doktora.

Promotor:
Doc.dr inż. Tadeusz Pukasz

Gliwice 1965 rok.

S. 67

S. 69

S. 70

S. 73

S. 91

Wykaz nazw

543.24: 661-8-482: 669.15 (-198) (043)

LABORATORIUM CHEMICZNE W BIELSKIM PODLASKIM

LABORATORIUM CHEMICZNE



R-58

Prace wykonane w Laboratorium Centralnym Instytutu
w Bielsku Podlaskim i przedstawione Komisji Wydziału Chemii
Instytutu Politechniki Śląskiej w Gliwicach w celu uzyskania
stopnia naukowego doktora.

Profesor
Doktor inż. Józef Płaneta

Gliwice 1957 rok

Uprzejmie dziękuję Panu doc.dr inż. Tadeuszowi Pukasowi
za łaskawe podjęcie się prowadzenia mojego przewodu
doktorskiego, oraz za okazaną mi życzliwość i pomoc.

Dziękuję również Naczelnemu Dyrektorowi Huty
"Pokój", Panu mgr inż. Bogdanowi Prusińskiemu, za
daleko idącą pomoc i stworzenie klimatu umożliwiającego
praktyczną realizację pracy naukowej.

32/1-0-0

W analizie technicznej decydującą rolę odgrywają dwa parametry: dokładność wyników i czas wykonania oznaczenia. Każda metoda jest pewnym kompromisem między nimi, dlatego też postęp techniczny w zakresie opracowywania nowych szybkich metod w analizie hutniczej polega na rozważnym, wzajemnym wyważeniu tych parametrów w zależności od konkretnych potrzeb technologicznych i posiadanego zaplecza aparaturowo - instrumentalnego laboratorium.

Tak zrozumiane pogodzenie dokładności wyników z czasem trwania analizy było myślą przewodnią i motorem działania tej pracy.

1.

WPROWADZENIE

Ogromny rozwój chemii analitycznej w ostatnich latach stworzył niespotykane dotąd możliwości wykorzystania różnych właściwości fizycznych i chemicznych pierwiastków do ich analitycznego oznaczenia. Powstały nowe gałęzie chemii analitycznej /kompleksometria, chromatografia itp./ dysponujące narzędziami umożliwiającymi przeprowadzenie obiektywnych ilościowych pomiarów składu materiałów, a rozwój automatyzacji w chemii analitycznej doprowadził nawet do tego, że praca chemika analityka ogranicza się w wielu przypadkach tylko do przygotowania próbek. Nawet w zakresie ilości próbki potrzebnej do wykonania określonych oznaczeń uzyskano rewelacyjny postęp, będące bowiem już obecnie w eksploatacji urządzenia spektralne np. tzw. mikrosondy elektroniczne, zużywają zaledwie 0,5 - 1 mg /w przypadku żużla równa się to objętości ok. $3 \times 10^{-8} \mu\text{m}^3$ / próbki, wykonując analizę materiałów zarówno metalicznych jak i typu mineralnego na kilkanaście lub nawet kilkadziesiąt składników.

Wydawać by się więc mogło, że metody instrumentalne są bezkonkurencyjne również w technicznej analizie hutniczej, której zapotrzebowanie na dokładność może czasem być kompromisową.

Codzienna praktyka laboratoryjna jednak wykazała jednoznacznie, że tak nie jest. Tak np. stosowanie wielu metod instrumentalnych: jak fotometria, potencjometria, spektrografia, oraz polarografia itp. wymaga przeprowadzenia różnych wstępnych zabiegów analitycznych jak: wzbogacanie śladów, oddzielanie przeszkadzających składników, wykonania dokładnych wsorców itp. będących jeszcze ciągle domeną chemii analitycznej klasycznej.

Stosowanie spektrometrów zarówno optycznych jak i rentgenowskich również jest ograniczone, wbrew pozorom, różnymi względami natury przede wszystkim fizycznej. Najłatwiej analizować przy ich

pomocy próbek metaliczne lite, a więc próbki stali, żelazostopów i metali. W przypadku prób typu mineralnego jak: rudy, topniki, żużło, materiały ogniotwale itp. sytuacja jest o wiele trudniejsza. Różnorodny skład chemiczny oraz strukturalny tych materiałów sprawia, że stosowanie tych przyrządów jest z góry fizycznie ograniczone /np. zakresem zawartości składników/. Poza tym ich wysoka cena sprawia, że dla wielu mniejszych zakładów przemysłowych przyrządy te długo jeszcze będą nieekonomiczne, albowiem jak wiadomo, nadają się one przede wszystkim do masowych analiz seryjnych.

Dlatego też praca nad szybkimi i dokładnymi metodami, które można realizować mniejszym nakładem kosztów jest zagadnieniem w dalszym ciągu jak najbardziej aktualnym.

Szybka analiza stali i niektórych żelazostopów ma już swoją kilkudziesięcioletnią tradycję i dysponuje już szybkimi wypróbowanymi w praktyce ruchowej metodami. Poza niektórymi wyjątkami /np. większe zawartości glinu w stali/ można oznaczyć np. fotozetrycznie składniki w stali w czasie od kilkunastu do kilkadziesiątu minut. Czasy te zazwyczaj są wystarczające dla dzisiejszych potrzeb technologicznych.

Inaczej przedstawia się sytuacja w przypadku analizy materiałów typu mineralnego jak żużli, topników, rud itp. Do niedawna o prawdziwie szybkiej analizie tego typu materiałów nie można było w ogóle mówić, co najwyżej kilka składników można było, ryzykując większy błąd, oznaczyć w stosunkowo krótkim czasie jak np. żelazo w rudach żelaza, mangan w rudach manganowych, chrom w rudach chromu itp.

Oznaczenie takich składników jak SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO wymagało już przeprowadzenia racjonalnej analizy chemicznej, trwającej od kilkunastu do kilkudziesięciu godzin.

Trwająca tak długo analiza nie nadaje się do stosowania w warunkach ruchowych, przyczyn w szczególności w przypadku konieczności oznaczenia wapnia i magnezu /sodu i potasu/, punkt ciężkości będący równocześnie najsłabszym punktem analizy klasycznej, łączy w konieczności wydzielenia Fe , Mn , Al , Ti , Cr / Ni , Co , Zn / w postaci wodorotlenków /siarczków/, dobrze znanych chemikom analitykom z ich niekorzystnych właściwości fizycznych.

W poszukiwaniu nowych rozwiązań w kierunku znalezienia metod szybkich, a równocześnie dokładnych, dających się przeprowadzić prostymi środkami, napotkałem w literaturze prace o niektórych analitycznych właściwościach benzooesanu amonowego.

W pierwszym rzędzie wykorzystałem ten odczynnik do wydzielenia Fe , Al , Ti i Cr w racjonalnej klasycznej analizie materiałów ogniotrwałych na osnowie chromitowej. O wynikach tych prac poinformowałem częściowo w referacie jaki wygłosiłem w czerwcu 1959 r. w Gliwicach na Ogólnopolskiej Konferencji poświęconej analizie kompleksometrycznej w zastosowaniu do materiałów mineralnych a zorganizowanej przez Podkomisję Surowców Mineralnych Komisji Analitycznej PAN.

Dalsze badania pozwoliły wykorzystać benzooesan amonowy w racjonalnej analizie rud, topników, żużli, materiałów ogniotrwałych w ogóle, zastępując całkowicie wodorotlenek amonowy. Wydzielone benzooesany żelaza i glinu wykorzystałem do kompleksometrycznego oznaczenia tych składników jednocześnie obok siebie,

a w przesączu można było kompleksometrycznie oznaczyć Ca i Mg, mangan metodą miareczkową arseninową, zaś sód i potas fotometrycznie na fotometrze płomieniowym.

Wyniki tych prac wygłosiłem początkowo w formie referatu na Międzynarodowej Konferencji Analitycznej, zorganizowanej w październiku 1963 r. w Katowicach, a następnie opublikowałem je w czasopiśmie "Hutnik".

W pewnych przypadkach zawarty w wydzielenych benzoesanach tytan przeszkadzał w kompleksometrycznym oznaczeniu glinu, w szczególności wtedy, gdy jego zawartość w badanej próbce była tego rzędu, że wyraźnie wpływała na wynik tego oznaczenia. Zmusiło to do opracowania postępowania analitycznego pozwalającego na skuteczne usunięcie przeszkadzającego wpływu tego pierwiastka. Badania te przyniosły pozytywne wyniki, które zostały opublikowane w "Chemii Analitycznej".

Ponieważ jedną z najkłopotliwszych oznaczeń w stalach stopowych i wysokostopowych jest oznaczenie glinu, postanowiłem z kolei wykorzystać zebrane na przestrzeni lat doświadczenie w stosowaniu benzoesanu amonowego w połączeniu z kompleksometrią, uwzględniając równocześnie możliwość skutecznego maskowania tytanu do opracowania szybkiej, bezpośredniej i dokładnej kompleksometrycznej metody oznaczania glinu w stalach, uwzględniając zawartość od 0,1 % do kilkunastu procent, tj. dla zawartości, dla których fotometryczne oznaczanie zaczyna być niedokładne a klasyczna metoda trwa kilkanaście godzin.

W wyniku długotrwałych badań udało się opracować prostą i bardzo dokładną metodę pozwalającą na oznaczenie glinu w czasie około 90 minut. Wyniki tych prac wygłosiłem na Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej zorganizowanej przez Instytut Hutnictwa Żelaza Akademii Górniczej we Freibergu - NRD - w październiku 1964 r., a następnie opublikowałem je w czasopiśmie "Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie".

Praca moja obejmuje kompleksowy zakres analizy hutniczej a wyprowadzone z niej wnioski są obecnie już podstawą wielu metod stosowanych w laboratoriach krajowych i niektórych zagranicznych.

2.

GŁÓWNE ZAŁOŻENIA PRACY

Celem pracy było poszukiwanie nowych metod analitycznych umożliwiających racjonalizację i przyspieszenie wykonywania prostymi środkami analiz chemicznych różnych materiałów w hutnictwie żelaza takich jak: rudy, spieki, żużle, topniki, materiały ogniotrwałe, stale i żelazostopy.

- 1/ W przypadku materiałów typu mineralnego postanowiono powiązać benzoosan amonowy z kompleksometrycznym miareczkowaniem oraz analizą ekstrakcyjną i fotometrią płomieniową celem znalezienia drogi do znacznego uproszczenia analiz w następujących kierunkach:
 - a/ umożliwienie bardzo szybkiego usunięcia z analizowanego roztworu glinu, chromu i tytanu, składników przeszkadzających przy kompleksometrycznym oznaczaniu wapnia i magnezu, miareczkowym oznaczaniu manganu, oraz sodu i potasu za pomocą fotometru płomieniowego,
 - b/ wykorzystanie wydzielonych benzoosanów do kompleksometrycznego oznaczania żelaza i glinu jednocześnie,
 - c/ wykorzystanie przesączu po strąconych benzoosanach do kompleksometrycznego oznaczania wapnia i magnezu, manganu miareczkowo metodą arseninową, oraz sodu i potasu metodą fotometryczną przy zastosowaniu fotometru płomieniowego,
 - d/ zastosowanie metody benzoosanowej w połączeniu z ekstrakcją do usunięcia przeszkadzających pierwiastków przy kompleksometrycznym oznaczaniu małych ilości wapnia i magnezu w rudach żelaza i aglomeracie,
 - e/ zastosowanie metody benzoosanowej w połączeniu z ekstrakcją do usunięcia przeszkadzających pierwiastków przy kompleksometrycznym oznaczaniu bardzo małych ilości wapnia i magnezu w rudach manganowych z równoczesnym maskowaniem baru.

2/ W przypadku analizy stali:

Opracowanie szybkiej kompleksometrycznej metody oznaczenia glinu dla zawartości pow. 0,1 % w stalach stopowych i wysokostopowych zawierających Cr, Mo, Ni, V, Ti, Mn i Cu w oparciu o wydzielenie glinu benzoosanem amonowym.

3/ W przypadku analizy żelazostopów:

Przebadanie na przykładzie żelazomanganu możliwości zastosowania benzoosanu amonowego do szybkiego oddzielenie Fe, Cr, Ti i Al z próbki i kompleksometrycznym oznaczeniu manganu.

3.

PRZEGLĄD LITERATURY DOTYCZĄCEJ
WYKORZYSTANIA BENZOESANU ANOBOWEGO W ANALIZIE

Kolthoff i współpracownicy^{1/} w poszukiwaniu odczynników wykazujących lepsze właściwości w oddzieleniu Fe, Al, Cr od Co, Ni, Zn, Mn, Ca, Sr, Ba i Mg aniżeli je posiadają amoniak, urotropina czy mocznik, powodujące wydzielanie się wodorotlenków o stosunkowo złych właściwościach analitycznych, zwrócili uwagę na przydatność do celów analitycznych benzoosanu amonowego. Stwierdzili, że w roztworze słabo kwaśnym tj. o pH pow. 3,5 w obecności jonów octanowych i niewielkiej ilości NH_4Cl /1g/ benzoosan amonu wydziela z roztworów zawierających metale trój- i czterowartościowe III ciej /wg. C.R. Freseniusa/ grupy trudno rozpuszczalne osady. Osady te dają się doskonale sączyć oraz posiadają znacznie mniejsze właściwości adsorpcyjne oraz okładujące aniżeli wodorotlenki. Zamieszczona poniżej tablica 1 ilustruje niektóre wyniki doświadczeń przeprowadzonych przez Kolthoffa.

Tab. 1 Charakterystyka benzoosanów niektórych metali wg Kolthoffa

Wydzielają się ilościowo	Barwa	Wydzielane ilościowo	Barwa	Nie dają osadów
Al ³⁺	biały	U ⁶⁺	sólty	V ⁴⁺ V ⁵⁺
Cr ³⁺	szaro-zielony	Co ²⁺	biały	Co ²⁺ Ni ²⁺ Mn ²⁺ Mg ²⁺
Fe ³⁺	pomarańczowy	Ti ³⁺	brązowy	K ⁺ Na ⁺ NH ₄ ⁺ , Li ⁺
Ti ⁴⁺	biały	Pb ²⁺	biały	Fe ²⁺
Zr ⁴⁺	biały	Cu ²⁺	niebieski	Cd ²⁺
Th ⁴⁺	biały	Sn	biały	Hg ²⁺
Co ⁴⁺	sólty			Ce ³⁺
Bi ³⁺	biały			
Sn ⁴⁺	biały			

Zbadano również kompletność strącania dla Cr, Al, Fe oraz współstrącanie się z tyimi benzoesenami Ca, Mg, Ba, Sr, Zn, Mn, Co, Ni. Według pomiarów autorów w roztworze o objętości około 100 ml, w którym wykonano strącanie tych metali znaleziono w przesączu: 0,07 mg chromu, 0,08 mg żelaza oraz 0,12 mg Al.

Zakładając, że analogiczne straty wystąpiłyby w ruchomych analizach, wtedy licząc na odważki próbek równych 1 g, straty wynosiłyby:

$$\text{Cr} = 0,007\% \text{, dla Al} = 0,012\% \text{ oraz dla Fe} = 0,008\%.$$

Własne badania prowadzone w tym kierunku /część doświadczalna/ potwierdziły w zasadzie te dane z tym, że podane przez Kolthoffa wartości należy uważać za maksymalne.

Leżą one w zakresie ilości śladowych i w technicznej analizie mogą w większości przypadków nie być brane pod uwagę.

Przeprowadzone badania nad współstrącaniem się wymienionych uprzednio metali dwuwartościowych również dały bardzo korzystne dla metody wyniki; niektóre z nich ilustruje tablica 2.

Do wydzielenia benzoesanów wykorzystuje się najczęściej 10 %-owy, lub nasycony roztwór /ok. 20% benzoesanu amonu. Użycie benzoesanu amonu /ewentualnie sodu/ uwarunkowane jest jego lepszą w porównaniu z kwasem benzoesowym rozpuszczalnością w wodzie. Rozpuszczalność benzoesanu amonu wynosi w temperaturze 14,5°C-19,6g/100 ml H₂O, a w temp. 100°C-33,3g/100 ml H₂O; zaś rozpuszczalność kwasu benzoesowego wynosi w temp. 17°C-0,27 g/100 mg H₂O, a w temp. 75°C-2,19 g/100 ml H₂O ^{2/}

Do strącania benzoesanów Kolthoff używa około dwukrotnie większej ilości odczynnika strącającego.

Tab. 2 Współstrącanie się niektórych Me/II/ z benzooesanami Me/III/, wg Kolhoffa

Strącany metal w mg	Dodano Me ²⁺ w mg	Me ²⁺ w osadzie Me ³⁺ w mg	Przeliczając poszczególne wyniki w mg na wartości w % jakie wystąpi- łyby w przypadku, gdyby badano roztwo- ry reprezentowały próbki o odważce 1 g. strąc. Me ³⁺ w obec. Me ²⁺ Me ²⁺ w osadz. Me ³⁺		
mg Me ³⁺	mg Me ²⁺	mg	% Me ³⁺	% Me ²⁺	% bezwzględ.
206 Ce	176,5 Mn	10,75	20,6 Cr	7,65 Mn	0,075
140 Fe	1254 Na	10,20	14,0 Fe	125,4 Mn	0,020
206 Cr	1100 Ca	11,11	20,6 Cr	110,0 Ca	0,111
140 Fe	1100 Ca	10,26	14,0 Fe	110,0 Ca	0,026
68,1 Al	1250 Ca	10,03	6,81 Al	110,0 Ca	0,003
206 Cr	60 Mg	10,05	20,6 Cr	6,0 Mg	0,005
140 Fe	60 Mg	10,05	14,0 Fe	6,0 Mg	0,005
68,1 Al	60 Mg	10,12	6,81 Al	6,0 Mg	0,012

Metale tworzą z jonem benzooesowym związki o charakterze soli 3,4,5/

Kordel ^{3/} opisuje preparatykę niektórych z nich oraz ich niektóre własności fizyczne. I tak temperatura topnienia czterobenzooesanu cyny wynosi 291°, sublimuje w temp. powyżej 300°; temperatura topnienia czterobenzooesanu tytanu leży powyżej 300°; dwubenzooesanu tytanu również powyżej 300°, a temp. topnienia pięciobenzooesanu antymonu leży w granicach 70°C.

Niektóre benzooesany można otrzymać wyłącznie przez bezpośrednie stopnienie odpowiedniej soli metalu z kwasem benzooesowym. Tak otrzymali np. Sarju Prasad ^{6/} w środowisku bezwodnym dwubenzooesan manganu, stapiając MnCl₂ z kwasem benzooesowym. Związek ten jest w rozpuszczalnikach organicznych trudno rozpuszczalnym, zaś w środowisku wodnym lub słabo kwaśnym rozkłada się.

Analogicznie przez stapianie $\text{Mo/CO/}\epsilon$ z kwasem benzooesowym Abel i współpracownicy otrzymali dwubenzoesan molibdenu ^{7/}.

Fakt powstawania zdefiniowanych w swej budowie soli niektórych metali z kwasem benzooesowym wzgl. jego pochodnymi wykorzystano bezpośrednio w analizie wagowej ^{4,20/}.

Portnow ^{4/} wykorzystał sól sodową kwasu p-nitrobenzooesowego do oddzielenia /od Be/ i wagowego oznaczenia glinu. W tym celu wydzielony ze słabokwaśnego roztworu glin sączy się przez sączek Schotta Nr 3 i po przemyciu osadu suszy go przez jedną godzinę w temp. 105° . Otrzymane wyniki wykonane na próbkach syntetycznych z zawartością 0,007050 g oraz 0,01410 g glinu, bez i z dodatkiem berylu w stosunku 1 : 1, zestawione zostały przez autora w tabelicy. Wyniki, jak się okazuje, są bardzo dokładne a błąd względny nie przekracza 0,70 %.

Wydaje się jednak, że wykorzystanie niektórych benzooesanów, mimo stałości składu niektórych soli, bezpośrednio w analizie wagowej jest ryzykowne, a to dlatego, że podczas doprowadzania analizowanego roztworu do porządanej wartości pH istnieje duże prawdopodobieństwo wydzielenia się pewnej /mniejszej lub większej/ ilości wodorotlenków lub fosforanów /opisano w części doświadczalnej/ mogące spowodować błąd oznaczenia.

Ten sam autor porównał doświadczalnie właściwości strącające benzooesan sodu, p-hydroksybenzooesan sodu, p-nitrobenzooesanu sodu, p-acetaminobenzooesanu i p-aminobenzooesanu sodu dla następujących metali w 0,01 n roztworach: Mn^{2+} , Be^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Sn^{4+} , Co^{2+} , i Ni^{2+} w postaci chlorków, zaś

Ag^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Hg^+ , Bi^{3+} i Pb^{2+} w postaci azotanów.

Oto wyniki:

Benzoosan sodu dawał nierozpuszczalne osady z:

Al^{3+} , Be^{2+} , Fe^{3+} , Hg^+ , Pb^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Cu^{2+} /8 pierwiastków/

p-hydroksybenzoosan sodu z:

Al^{3+} , Be^{2+} , Fe^{3+} , Hg^+ , Mg^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} /10 pierwiastków/

p-nitrobenzoosan sodu z:

Al^{3+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Hg^+ , Pb^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} /7 pierwiastków/

p-aminobenzoosan sodu z:

Al^{3+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+}
/ 11 pierwiastków/,

p-acetaminobenzoosan sodu:

Al^{3+} , Be^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Hg^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} /9 pierwiastków/.

Porównując ze sobą poszczególne odczynniki stręczające można powiedzieć, że w stosunku do benzoosanu sodu pozostałe nie wykazują zdecydowanie lepszych właściwości.

Portnow dokonał jeszcze interesującego spostrzeżenia, wiążąc stałe dysocjacji kwasu benzoosowego i jego pochodnych z ilością strączanych przez te związki pierwiastków /tablica 3/.

Wykorzystanie benzoosanu amonu w analizie rozwijało się mniej w kierunku odczynnika grupowego, jak w kierunku wykorzystania go do oddzielenia Al od innych składników z tym, że ograniczając przewagę na tutaj analiza metali nietelaznych.

Tab. 3 Zależność między stałą dysocjacji kwasu benzooesowego i jego pochodnych a ilością strącanych pierwiastków

	! stałą dysocjacji ! w temp. 18°	! ilość strącanych ! pierwiastków
benzooesowy	6,46 · 10 ⁻⁵	8
p-aminobenzooesowy	1,2 · 10 ⁻⁵	11
p-hydroksybenzooesowy	3,3 · 10 ⁻⁵	10
p-nitrobenzooesowy	3,93 · 10 ⁻⁴	7
p-acetoaminobenzooesowy	3,37 · 10 ⁻⁵	9

Ripani i Pirvu ^{8/} wykorzystują benzooesan amonowy do ilościowego oddzielenia glinu od magnezu i manganu. W tym celu strącają oni glin w roztworze o pH 4-5 uprzednio zbuferowanym urotropiną. Po przemyciu, krystaliczny osad nie zawiera już jonów Mg i Mn a przesącz może służyć do ich oznaczenia.

Suales ^{9/}, wykorzystując metodę Kolthoffa, oddziela glin od kobaltu, chromu, niklu i cynku. Strącanie odbywa się w roztworze przy pH 3,5 - 4,0 zbuferowanym octanem amonowym. Stwierdził on, że strącając w tych warunkach benzooesanem amonowym 50 mg Al w obecności 100 mg Co²⁺ wystarczy zabieg ten wykonać tylko raz, natomiast strącając tę samą ilość glinu w obecności 100 mg Ni lub Zn należy wydzielenie benzooesanu glinu powtórzyć.

Osborn i Jewsbury ^{10/} opracowali warunki oddzielenia glinu od berylu przy pomocy benzooesanu amonowego. Stwierdzili, że przez jednorazowe wydzielenie benzooesanu glinu można uzyskać wyniki, w których błąd względny nie przekracza 2 % o ile stosunek Al : Be nie będzie większy jak 1 : 1 a pH roztworu w którym dokonano strącania będzie w granicach 3,5 - 4,0. Okazuje się bowiem,

że przy pH powyżej 5,5 strąca się benzoosan berylu jak również i wtedy, gdy podany przedtem stosunek Al : Be będzie wyższy dla berylu. Powtórne strącanie usuwa jednak i tę trudność.

Oddzieleniem aluminium w stopach aluminium zajmuje się Sechgestoor ^{11/} natomiast Poljak ^{12/} wykorzystuje benzoosan amonowy do wydzielenia aluminium przy szybkiej analizie brązów; samo oznaczenie Al odbywa się kompleksometrycznie. Chociaż praca jego dotyczy analizy metali kolorowych, to jednak warto zwrócić tutaj uwagę na oddzielenie Al³⁺ od Fe³⁺/Cu/. Otóż Poljak celem utrzymania jonów Fe i Cu w roztworze, dodaje do badanego roztworu 10 % roztwór tiomocznika wiążąc w ten sposób jony Cu oraz redukując równocześnie Fe³⁺ do Fe²⁺, nie dający osadu z benzoosanem. Po stworzeniu takich wstępnych warunków, samo wydzielenie odbywa się już normalnie przez dodanie do roztworu próbki o pH = 3,5 - 4,0 odpowiedniej ilości 10 % roztworu benzoosanu amonowego.

Podobnie jak Poljak, posługuje się Milner wpływem żelaza na oznaczenie Al w stopach na bazie miedzianej ^{13/}. Przed strącaniem benzoosanu glinu z roztworu o pH pow. 4,0 redukuje on Fe³⁺ do Fe²⁺ przy pomocy NH₂OH · HCl. Wydzielony benzoosan glinu, po przesączeniu, rozpuszcza się ponownie i wydziela glin z roztworu zawierającego kwas winowy przy pomocy hydroksychinoliny. Zakończenie pomiaru odbywa się miareczkowo. Metoda daje dobre wyniki dla zawartości od 0,1 - 12 % Al.

Wykorzystując kwas tioglikolowy jako czynnik redukujący i kompleksujący Wilson ^{14/} wydzielał glin w postaci benzoosanu w obecności żelaza.

Stwierdził przy tym, że nawet duże ilości takich soli jak

NH_4Cl , $/\text{NH}_4/2\text{SO}_4$, NH_4ClO_4 oraz NaCl nie przeszkadzają. Nie przeszkadzają również jony molibdenianowe i wolframanowe.

Natomiast przeszkadzają jony Ti , V , Cr . Te właśnie czynniki powodują, jego zdaniem, że metoda benzoosanowa może tylko w bardzo ograniczonym stopniu znaleźć zastosowanie w analizie metalurgicznej.

Milner i Woodhead ^{15/} posługują się również kwasem tioglikolowym dla zredukowania i skompleksowania żelaza przy oznaczaniu glinu metodą benzoosanową ale w stopach magnezu; po odsączeniu i przemyciu benzoosanu glinu osad rozpuszcza się na sączku w 6 n kwasie solnym a następnie oznacza glin kompleksometrycznie.

Ciekawą kombinację różnych organicznych związków kompleksujących wraz z odpowiednimi zmianami pH stosują Jewsbury i Osborn ^{16/} pracując nad zagadnieniem analitycznego wykorzystania benzoosanu amonowego. Jako odczynników kompleksujących używają oni kwas tioglikolowy, kwas winowy, kwas cytrynowy i kwas salicylowy, opisując równocześnie warunki oznaczania i rozdzielania jonów takich metali jak Sn , Ti , Zr , Th , Bi , Co . Na uwagę zasługuje tutaj wydzielenie benzoosanu tytanu, a tym samym oddzielenie tego składnika z wystarczającą dokładnością od Sn^{4+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} i Cr^{3+} . Strącenie benzoosanu tytanu prowadzi się w obecności kwasu tioglikolowego kompleksującego Fe^{2+} i Cr^{3+} oraz dodanym w dużym nadmiarze kwasu salicylowego wiążącego Al^{3+} przy pH 7,5. Wraz z tytanem w tych warunkach wydzielają się wtedy tylko Zr , Hf i Th .

Prostą benzoosanową metodą oznaczenia Al w krzemianach i materiałach ogniotrwałych opracowali Milner i Woodhead ^{17/}. Po przeprowadzeniu próbki do roztworu i oddzieleniu krzemionki, autorzy oddzielają z roztworu kwaśnego Fe, Ti, Zr itd. przy pomocy kupferonu, a w przesączu, po ustaleniu kwasowości roztworu na odpowiednią wartość, wydzielają glin w postaci benzoosanu. Samo oznaczenie glinu kończą kompleksometrycznie. Metoda nadaje się tylko do materiałów prostych, albowiem już w przypadku obecności chromu zawartego w wielu materiałach ogniotrwałych oznaczenie znacznie się zkomplikuje. Zastosowanie podobnego zabiegu do analizy stali /ponad 90 % Fe/ byłoby oczywiście niemożliwe.

Oznaczeniem Al metodą benzoosanową w analizie metalurgicznej zajęli się również Ponomarew i Sakleskolskaja ^{18/}. Wychodząc z założenia, że benzoosan amonowy nie strąca Fe^{2+} , wymienieni zastosowali przy analizie rud i materiałów hutniczych do redukcji Fe^{3+} do Fe^{2+} podziarczyn sodowy $Na_2S_2O_4$.

Stwierdzili, że celem uzyskania prawie wolnego od żelaza osadu benzoosanu glinu należy operację strącania przeprowadzić dwukrotnie. Wtedy zawartość żelaza w osadzie glinu waha się w granicach od 0,1 - 0,3 mg.

W tych warunkach tytan wypada ilościowo i w przypadku ilościowego oznaczenia Al jego zawartość musi uwzględniana. Chrom wydziela się częściowo.

Jeżeli zawartość fosforu w próbce nie przekracza 1 % /jako P_2O_5 / to jego współwytrącenie jest minimalne /ok. 0,1 - 0,2 mg/.

Stwierdzono również, że wanad nad piątym stopniu utlenienia nie strąca się, natomiast przy redukcji żelaza część wanadu również redukuje się do V^{4+} i V^{3+} i wtedy strąca się trudno rozpuszczalny osad z benzoosanem amonowym zanieczyszczając osad benzoosanu glinu.

Z punktu widzenia analizy technicznej na uwagę zasługuje jeszcze praca Ripen'a i Pirvu ^{19/} dotycząca oddzielenia żelaza od manganu metodą benzoosanową. Autorzy zadają słabokwaśną próbkę 10 ml 10 % roztw. benzoosanu amonowego, ogrzewają do wrzenia a następnie wkraplają, nie przerywając wrzenia, 10 % roztworu utropiny aż do chwili całkowitego wydzielenia żelaza. Po tej operacji, ogrzewając jeszcze przez 5 minut, sączy się próbkę oznaczając wagowo żelazo przez wyprażenie benzoosanu żelaza, a w przesączu wydzielą się mangan w postaci $MnNH_4PO_4$.

Poza benzoosanem amonowym wykorzystuje się w analizie chemicznej również pochodne pierścieniowe kwasu benzoosowego /w postaci soli NH_4 lub Na /. Warunki strącania są w zasadzie takie same co dla benzoosanu amonowego. Ponieważ niniejsza praca zajmuje się wykorzystaniem tylko benzoosanu amonowego w analizie hutniczej dlatego zwrócono uwagę tylko na niektóre pozycje literatury. Wykorzystanie tych związków sprowadza się przede wszystkim do takich oznaczeń i rozdziałów analitycznych jak Th, Er, U; do oddzielenia Me^{4+} od lantanowców itp. nie spotykane w typowej analizie hutniczej. Do tych m.in. związków należą: kwas m-nitrobenzoosowy ^{20/}, kwas e-chlorobenzoosowy ^{21/}, kwas o- i p-aminobenzoosowy ^{22/}.

Na podstawie omówionych przykładów zastosowania benzoosenu amonowego w analizie chemicznej widać, że posługiwano się tym odczynnikiem do bezpośredniego oznaczania najczęściej tylko jednego składnika. W przypadku wspólnego strącania się kilku składników stosuje

się dodatkowo operacje analityczne, mające za zadania dodatkowy rozdział straconych benzoesanów np. dodatkowe oddzielenie glinu od żelaza lub chromu i tytanu, a w przesączu po benzoesanach - wapnia, magnezu i manganu od siebie. Takie postępowanie jest równie długotrwałe jak metody analizy klasycznej a w niektórych przypadkach nawet bardziej skomplikowane.

Znaczna większość prac traktujących o analitycznym zastosowaniu benzoesanu amonowego skupia się wokół wydzielenia i analitycznego oznaczenia glinu. W przypadku analizy metali kolorowych lub prostych mieszanin osiągnięto też znaczne powodzenie, a to dzięki zastosowaniu związków kompleksujących i redukujących pozwalających na bardziej lub mniej kompletne oddzielenie glinu od żelaza, ewentualnie chromu i innych.

Jednak w przypadku zastosowania benzoesanu amonu w połączeniu z odczynnikami kompleksującymi i redukującymi w analizie metalurgicznej nie osiągnięto powodzenia, gdyż wydzielony benzoesan glinu zawierał zawsze znaczne ilości takich metali jak: Ti /ilościowo/, Cr, Fe, V, Cu itp. uniemożliwiające wykorzystanie tego osadu do bezpośredniego oznaczenia glinu.

Nie próbowano też wykorzystać tego odczynnika w analizie żelazostopów.

Dlatego też z podanych względów benzoesan amonu nie znalazł jak dotychczas zastosowania w analizie technicznej hutnictwa żelaza.

ZASTOSOWANIE BENZOESANU AMONOWEGO
I KOMPLEKSOMETRII DO ANALIZY MATERIAŁÓW TYPU
MINERALNEGO

4.1. Charakterystyka klasycznych metod analizy

Klasyczna analiza materiałów typu mineralnego jest trudna i długotrwała, dlatego też w codziennej praktyce hutniczej stosuje się metody tzw. "szybkie" powstałe na drodze bardziej lub mniej świadomego skrócenia klasycznego toku analizy.

W powiązaniu z celem niniejszej pracy omówi się niektóre podstawowe trudności na jakie napotyka klasyczna analiza techniczna w przemyśle hutniczym żelaza.

4.1.1. Ogólna charakterystyka

Analiza chemiczna materiałów hutniczych typu mineralnego obejmuje głównie następujące oznaczenia: Si, Al, Fe, Cr, Mn, Ti /rzadziej/, Ca, Mg, P, S, Na, K, których wyniki podaje się zwyczajowo w przeliczeniu na tlenki.

Zawartość tych składników pod względem ilościowym kształtuje się bardzo różnie i tak np. dla SiO_2 od 0,50 % w niektórych rudach do 96 % w kwaśnych materiałach ogniotrwałych; Al_2O_3 od 0,5 % w kwaśnych materiałach ogniotrwałych do ponad 90 % w wysokoogniotrwałych materiałach; Fe_2O_3 od 1,00 % w niektórych topnikach do ponad 90 % w rudach, CaO od około 0,1 % w niektórych rudach do ponad 90 % w wapnie palonym, a MgO od około 0,1 % np. w rudach manganowych do ponad 90 % w ogniotrwałych materiałach magnezytowych.

Szeroki ten wachlarz zawartości składników w materiałach hutniczych, oraz wzrastająca konieczność oznaczania w krótkim czasie jak największej ilości składników potrzebnych dla celów technologii, stawia chemika analityka w bardzo trudnej sytuacji.

W przypadku oznaczania SiO_2 , MnO , Cr_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5/\text{S}$ / analiza techniczna dysponuje stosunkowo dokładnymi metodami bezpośrednimi, inaczej przedstawia się jednak sytuacja w przypadku konieczności oznaczania takich składników jak CaO , MgO , Na i K . Klasyczna analiza nie dysponuje wystarczająco dokładnymi jak na obecne wymagania technologiczne metodami bezpośredniego oznaczania tych składników, występujących w bardzo szerokim zakresie procentowej zawartości. Klasyczna analiza tych składników trwa od kilku do kilkunastu dni.

Oznaczenie CaO i MgO / Na i K / wymaga po rozpuszczeniu próbki systematycznego usuwania poszczególnych składników z roztworu analizowanego, tj. po usunięciu SiO_2 klasyczny tok postępowania wymaga jeszcze oddzielenia /wg C.R. Freseniusa/ II i III-ciej grupy analitycznej.

Wydzielenie tych dwóch grup z roztworu w postaci osadów tj. siarczków i wodorotlenków związane jest z powstaniem różnych źródeł błędów, których daleko idąca likwidacja wymaga bardzo dużej wiedzy i praktycznych umiejętności analitycznych.

Wydzielone w towarzystwie innych jonów osady są rzadko czyste. Liczyć się należy z następującymi efektami: adsorpcją powierzchniową, okluzją, efektami kapilarnymi, reakcjami powierzchniowymi, izomorfizmem itp. ogólnie określa się sumaryczny efekt tych zjawisk w chemii analitycznej jako współstrącanie. Efekt ten z jednej strony prowadzi do zanieczyszczenia osadów, ale i z drugiej strony do ubytku określonego rodzaju jonów z roztworu. W zależności więc od rodzaju tego jonu - kation czy anion - powstały błąd analityczny może mieć różny charakter i różną wielkość.

Często dochodzi w praktyce do tego, że na skutek współstrącania pewnych kationów następuje całkowita ich likwidacja z roztworu. Oczywiście w praktyce zachodzi często i odwrotne zjawisko, polegające na niekompletnym strącaniu się kationów, co w koneskwencji doprowadzić może do współznaczenia tych jonów wraz z innymi składnikami próbki.

4.1.2. Zagadnienie zjawiska współstrącania

4.1.2.1. Zjawiska przy strącaniu siarczków

Alimarin ^{23/} przebadał przy użyciu radioizotopów ⁵⁶Mn, ⁶⁵Ni, ⁶⁵Zn i ²⁰⁴Tl współstrącanie się tych metali z ich 0,1 M roztworów w 0,3 N HCl wraz z siarczkami II-giej grupy, strącanymi przy pomocy siarkowodoru; niektóre wyniki zestawiono w tabelicy 4.

Tab. 4 Współstrącanie się Zn^{2+} z siarczkami niektórych metali

MeS	% współwytrąconego Zn^{2+}	MeS	% współwytrąconego Zn^{2+}
MgS	43,2	PbS	0,34
CdS	56,6	Ag ₂ S	0,28
CuS	0,60	As ₂ S ₃	0,44
Bi ₂ S ₃	11,1	Sb ₂ S ₃	0,25
		SnS ₂	47,7

Jak widać z podanych przykładów wydzielenie Zn zależy od właściwości strącanych siarczków.

Z własnych doświadczeń wynika, że wydzielenie przy pomocy $(NH_4)_2S$ siarczków /i wodorotlenków/ z próbki żużla manganowego o orientacyjnym składzie głównych komponentów:

7 % Al_2O_3 , 2 % FeO, 12 % Mn, 34 % CaO i 7 % MgO, przy odważce

0,2 g próbki, w obecności około 3 g NH_4Cl i w objętości końcowej roztworu 250 ml doprowadzają do poważnych strat np. na zawartości oznaczonego CaO ; oznaczone o około 20 % względnych mniej CaO tj. zamiast 34,00 % tylko około 28 % CaO .

4.1.2.2. Zjawiska przy strącaniu wodorotlenków glinu, żelaza chromu i tytanu

Jednym z najbardziej niekorzystnych i nie dających się całkowicie uniknąć zabiegów analitycznych, będących źródłem poważnych błędów, jest konieczność usuwania kationów III-ciej grupy w postaci wodorotlenków, jak Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} oraz Mn^{2+} .

Wodorotlenki tych kationów wydzielają się w formie bezpostaciowego żelu o bardzo silnym rozdrobnieniu, posiadające duże właściwości adsorpcyjne dla innych jonów.

W szczególności wodorotlenki wydzielone przy pomocy wodorotlenków alkalicznych posiadają te właściwości w takim stopniu, że w zasadzie nie nadają się do przeprowadzania rozdzielania.

Tablica 5 podaje współwytrącanie w % wzgl. niektórych kationów Me^{2+} wraz z wodorotlenkami Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 24/.

Tab.5 Współstrącanie się niektórych metali z wodorotlenkami żelaza, chromu i glinu

Wodorotlenki	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
$\text{Fe}/\text{OH}/_3$	27,0	48,0	17,9	36,4	19,9	10,3
$\text{Al}/\text{OH}/_3$	97,0	98,6	17,6	83,7	50,9	15,1
$\text{Cr}/\text{OH}/_3$	81,5	99,3	72,4	77,9	96,8	56,6

Warunki strącania były następujące: wodorotlenki strącono ze 100 ml roztworu zawierającego 1 milimol Me^{2+} , 1 milimol Me^{3+} oraz 33 milimoli NH_4Cl przy pomocy 10 ml 2n amoniaku.

Z przytoczonych w tabelicy 5 danych wynika, że mimo znacznego stężenia jonów NH_4^+ , które zapewniło powstanie kompleksów o ogólnej budowie $[\text{Me}/\text{NH}_3/x]^{2+}$ oraz korzystnym stosunku $\text{Me}^{2+} : \text{Me}^{3+}$ jak 1 : 1 niektóre kationy zostały usunięte z roztworu w 97 - 99 %.

Z analitycznego punktu widzenia ważna jest kwasowość /pH/ roztworu w którym odbywa się strącanie wodorotlenków.

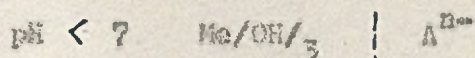
Charlot i Bazier ^{25/} podali następujące zależności pomiędzy wartością pH roztworu a wydzieleniem oraz powtórным rozpuszczaniem się wodorotlenków /tabela 6/.

Tab. 6 Orientacyjne graniczne wartości pH roztworu dla wydzielenia i rozpuszczania wodorotlenków

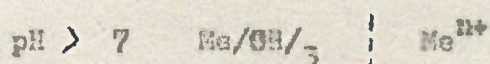
Wodorotlenek	pH wydzielenia	pH rozpuszczania	Uwagi
$\text{Sn}/\text{OH}/_3$	0,5	12 - 13	
$\text{Sn}/\text{OH}/_2$	1,5	13	
$\text{Al}/\text{OH}/_3$	3,8	10,5 - 13	
$\text{Cr}/\text{OH}/_3$	5,0	13 - 14	związki
$\text{Zn}/\text{OH}/_2$	6,8	13,5	amfoteryczne
$\text{Pb}/\text{OH}/_2$	7,2	13	
$\text{Mn}/\text{OH}/_2$	8,3	14	
$\text{Co}/\text{OH}/_3$	0,5	powyżej 14	
$\text{Fe}/\text{OH}/_3$	2,2	powyżej 14	
$\text{Bi}/\text{OH}/_3$	4,0	powyżej 14	
$\text{Cu}/\text{OH}/_2$	5,0	powyżej 14	związki
$\text{Ni}/\text{OH}/_2$	7,4	powyżej 14	niamfoteryczne
$\text{Co}/\text{OH}/_2$	7,5	powyżej 14	
$\text{Ca}/\text{OH}/_2$	8,3	powyżej 14	
$\text{Mg}/\text{OH}/_2$	9,6 - 10,6	powyżej 14	

Dobierając odpowiednio czynnik strącający wodorotlenki /np. NH_4OH , urotropinę, zawiesinę ZnO w wodzie itp./ można w pewnych zakresach regulować wydzielanie osadów wodorotlenków.

Jak wiadomo z praktyki, wodorotlenki strącane przy pH poniżej 7 adsorbują przede wszystkim aniony.



zaś strącane powyżej pH 7 adsorbują przede wszystkim kationy



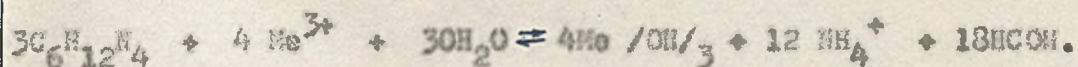
Ten drugi przypadek jest oczywiście najczęściej bardziej szkodliwy dla analizy, dlatego też strącanie wodorotlenków odbywa się w obecności jonów, które mogą zająć miejsce " $\text{Me}^{\text{n+}}$ " na powierzchni osadu, zmniejszając w ten sposób adsorpcję jonów następnie oznaczanych w przesączu /Ca, Mg, Na, K/. Rolę tę w praktyce spełniają jony NH_4^+ celowo doławane do roztworu w postaci NH_4Cl .

Mimo przestrzeżenia pH i dodawania NH_4Cl przy strącaniu wodorotlenków nie wystarcza ich jednorazowe wydzielenie, dlatego też wykonuje się ten zabieg dwu i trzykrotnie. Doprowadza to do nagromadzenia dużych ilości soli amonowych w przesączu przeznaczonego do oznaczania Ca i Mg oraz do przedłużenia czasu trwania analizy. Często również na skutek przedawkowania amoniaku ^{26/} /w szczególności w przypadku konieczności przeprowadzenia równocześnie do roztworu Zn^{2+} , Ni^{2+} itp./ oraz w obecności dużych ilości chlorku amonowego ^{27/} następuje częściowe rozpuszczenie $\text{Al}/\text{OH}/_3$.

Próbowano opracować jak najlepsze warunki wydzielenia wodorotlenków w kierunku zmniejszenia współwytrącenia innych metali przez zastąpienie amoniaku słabymi zasadami organicznymi jak np. przez zastosowanie pirydyny, pikoliny itp. ^{28-35/}.

Przy pH około 6,5 i w obecności od 5 - 20 g NH_4Cl wydziela się wtedy Fe, Al, Cr, Ti, a w roztworze zostają Mn, Co, Ni, Zn i inne; metody te jednak w hutniczej analizie techniczne nie znalazły zastosowania.

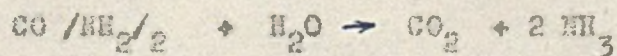
Natomiast częściej stosuje się w tym celu urotropinę ^{36-38/} /cześciometylenoczwercamina/ wykorzystując jej hydrolizę i reakcję z Me^{3+} :



Roztwór analizowany doprowadza się wtedy początkowo do pH 2-4, dodaje 5 i więcej gramów NH_4Cl a następnie kroplami 10 % roztworu urotropiny aż do uzyskania pH 5,2 - 5,8. W tych warunkach wydzielają się Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} i inne, które oddzielić można w ten sposób od Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} i innych.

Stosowanie urotropiny pozwala na lepszą kontrolę w ustalaniu warunków strącania, nie usuwa natomiast zasadniczych wad związanych z postaniem wodorotlenków, a powtórzenie strącania osadów jest najczęściej również konieczne.

Do ciekawszych metod wydzielenia wodorotlenków III-grupy należy strącanie Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} i Ti^{4+} drogą hydrolizy mocznika ^{39/}



Badany roztwór, zawierający kilka gramów soli amonowych zadawany jest odpowiednią ilością roztworu mocznika, a następnie ogrzewany do temperatury bliskiej wrzenia. Dodatek mocznika dobiera się tak, aby w wyniku całkowitej hydrolizy roztwór uzyskał wartość pH odpowiadającą punktowi izoelektrycznemu danego wodorotlenku. Dzięki takiemu postępowaniu powstały osad wodorotlenku okłuduje inne składniki w stosunkowo znacznie mniejszym stopniu od wodorotlenków strącanych gwałtownie przez dodanie gotowego wodorotlenku

/osoniaku/.

Wykorzystując hydrolizę mocznika K r l e z a 40/

oddziela kationy Al, Fe, Cr od Ni, Co, Mn, Zn, z roztworu zawierającego ponadto duże ilości PO_4^{3-} .

Strącanie przebiega w temperaturze $98^{\circ}C$ w stosunkowo długim czasie, przyczyną kwasowości roztworu zawiera się w granicach pH od 5,6 - 6,3, najbardziej optymalnej w przypadku obecności jonu fosforanowego.

4.1.2.3. Zagadnienie strącania manganu

Na oddzielne omówienie w grupie kationów wydzielonych przy pomocy roztworów wodorotlenków zasługuje mangan.

Mangan praktycznie biorąc znajduje się we wszystkich spotykanych materiałach hutniczych i to od kilku setnych części procenta jak np. w dolomitach, kamieniach wapiennych, niektórych rudach żelaza, do kilku procent w zwykłych żuźlach martenowskich, kilkunastu procent w żuźlach pochodzących z produkcji żelazomanganu do kilkudziesięciu procent w rudach manganowych.

Klasyczna analiza chemiczna zdejzająca do oznaczenia Ca i Mg, musi uwzględnić usunięcie i tego przeszkadzającego składnika, mimo możliwości oznaczenia samego manganu w tych materiałach z oddzielnych odważek w bardzo krótkim czasie /potencjometrycznie w czasie do 25 minut/.

Jak wiadomo, w zakresie pH roztworu w jakim strącają się wodorotlenki Al, Fe, Cr /Ti/ tj.: 5,0 - 6,8 nie wydziela się jeszcze Mn, gdyż progowe wartości pH dla Mn^{2+} leży powyżej 9,0. Wprawdzie przy pH bliskim tej wartości zaczyna się już wydzielać Mn /OH/₃ według reakcji:

$4 \text{ Mn/OH/}_2 + \text{O}_2/\text{powietrze/} \rightarrow 4 \text{ Mn/OH/}_3$ /brązowy/
a przesącz, względnie np. biały osad Al/OH/_3 przybiera brązowe zabarwienie, nie jest to jednak jeszcze wydzielenie ilościowe.

Chcąc wydzielić Mn ilościowo należy do analizowanego roztworu wprowadzić dodatkowo utleniacz jak H_2O_2 , Br_2 , KClO_4 , $\text{NH}_4/\text{S}_2\text{O}_8$ itp. celem przeprowadzenia manganu w nierozpuszczalną postać $\text{MnO}_2 \cdot \text{NH}_2\text{O}$ ^{41-45/}. Istnieją jednak bardzo poważne trudności ilościowego wydzielenia na tej drodze manganu, gdyż zazwyczaj nie da się zachować względnie uchwycić takich warunków analitycznych, które pozwoliłyby na całkowite wyrugowanie Mn z roztworu ^{41,42,46/}. W praktyce spotyka się w przesączu po dwukrotnym wydzieleniu Mn wodorotlenkiem amonowym jeszcze do 0,5 mg Mn, a w przypadku analizy rud manganowych względnie żużli z produkcji żelazomangan, nawet kilka miligramów. Spostrzeżenia opisane w literaturze pokrywają się całkowicie z praktycznymi doświadczeniami zebranymi w codziennej pracy.

Najlepsze utleniacze to niewątpliwie woda utleniowa ^{45/} i nadtlenodwusiarczan amonowy ^{47/}. Utlenianie jednak tymi związkami musi się odbywać w środowisku wyraźnie alkalicznym, albowiem w środowisku słabokwaśnym nadmiar wody utlenionej wchodzi w reakcję z powstałym $\text{MnO}_2 \cdot \text{NH}_2\text{O}$ rozkładając go. Fakt ten jest dosyć kłopotliwy, gdyż po pierwsze: wodorotlenki przetrzymywane w roztworze o pH powyżej 7 wykazują znacznie większą skłonność do adsorpcji kationów na swojej powierzchni, a po drugie, w środowisku z stosunkowo dużym nadmiarem NH_4OH zaczyna częściowo przechodzić do roztworu glin ^{26, 27/}.



zjawisko to jest w praktyce zauważalne w różnym oczywiście stopniu, w zależności od ilościowego składu próbki.

W przypadku próbek, zawierających Mn powyżej 3 %, należy strącanie przeprowadzić oddzielnie dla grupy Fe, Al, Cr /Ti/ oraz dla Mn: w każdym przypadku co najmniej dwukrotnie. Niezależnie od tego należy określić dołatkowo zawartość Mn w oznaczonym w przesączu po wodorotlenkach Mg /np. gdy oznaczenia przeprowadzone wagowo w postaci $Mn_2P_2O_7$ / uwzględniając odpowiednią poprawkę.

4.1.3. Zagadnienie oznaczania wapnia i magnezu

Po klasycznym oddzieleniu kationów Ne^{3+} i Ne^{4+} , kolej na oznaczenie CaO /BaO, SrO/ i MgO.

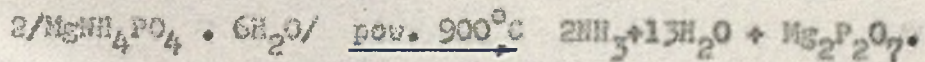
W przypadku obecności w próbce baru, wydziela się go już wcześniej w postaci $BaSO_4^{45/}$ oraz z SiO_2 / lub maskuje się go przy pomocy chromianu przy kompleksometrycznym oznaczaniu sumy CaO i MgO /prace w części eksperymentalnej/.

Stront w materiałach hutniczych nie występuje w takich ilościach, aby uwzględnianie jego przy oznaczaniu wapnia i magnezu było konieczne.

Wapń wydziela się z roztworu analizowanego najczęściej w postaci szczawianu wapnia $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, a oznacza najczęściej wagowo w postaci CaO 48, 49/, $CaSO_4$ 50/, lub siarczkowo wagnanometrycznie przez oznaczenie jonu szczawianowego związanego z wapniem 51, 52/.

Magnez wydziela się najczęściej z roztworu na zimno w postaci fosforanu magnezowo-azotowego $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Sposób ten należy do najstarszych 53-56/ ciągle jeszcze praktykowanych zabiegów 45/. Samo oznaczenie kończy się najczęściej wagowo w postaci pirofosforanu magnezu, powstającego przez prażenie osadu według reakcji:



W zależności od warunków strącania mogą wydzielić się poza $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ również i inne sole magnezu, które w wyniku prażenia nie dają pirofosforanu magnezowego, ale inne związki 57/ np.:

<u>w osadzie</u>	<u>po prażeniu</u>
$\text{Mg} / \text{H}_2\text{PO}_4/2$	$\text{Mg}/\text{PO}_3/2$
$\text{Mg}_3/\text{PO}_4/2$	$\text{Mg}_3/\text{PO}_4/2$
$\text{Mg} / \text{OH}/2$	MgO

powoduje to rzecz jasna mniejszy lub większy błąd analityczny.

Przystępując do oznaczenia CaO i MgO należy się liczyć ze środowiskiem, które w pewnym stopniu, mniejszy lub większym, odzwierciedla błędy popełnione w poprzednich fazach postępowania analitycznego. Zakładając jednak, że postępowanie to było teoretycznie doskonałe, należy liczyć się z tym, że w roztworze próbki, przeznaczonym w końcu do oznaczenia wapnia i magnezu, nagromadziła się ogromna ilość soli amonowych dodawanych w różnych etapach analizy tj: NH_4Cl - celowo dodany do próbki dla zmniejszenia adsorpcji kationów na osadzie $\text{Mg}/\text{OH}/x$ oraz pochodzących z różnych faz zobojętnienia próbki; $/\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ - pochodzący przede wszystkim z dodatku $/\text{NH}_4/2\text{S}_2\text{O}_8$ w przypadku wydzielenia dużych ilości manganu w postaci $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, oraz $/\text{NH}_4/2\text{C}_2\text{O}_4/$ szczawianu amonowego/ - dodanego celowo w dużym nadmiarze celem całkowitego wydzielenia Ca z równoczesnym utrzymaniem w roztworze magnezu.

W przypadku wydzielenia wapnia w postaci szczawianu /a potem magnezu/ należy usunąć nadmiar tych soli celem stworzenia kontrolowanych warunków strącania, co w szczególności jest bezwzględnie konieczne przy oznaczaniu małych ilości wapnia 58, 59/.

Bole amonowe usuwa się najczęściej przez dodanie stężonego kwasu azotowego do roztworu w myśl reakcji:



rzadziej natomiast drogą sublimacji. Jeden jak i drugi zabieg są kłopotliwe i długotrwałe, gdyż należy często usunąć od kilku do kiludziesięciu gramów tych soli.

O wpływie różnych stężeń, różnych soli na rozpuszczalność w mg/l szczawianu wapnia w temp. 18-20°C informuje tablica 7 60/.

Tab. 7 Rozpuszczalność szczawianu wapnia w mg/l w roztworach wodnych soli o różnym stężeniu przy temp. 18-20°C

Roztwór soli	10 %	5 %	2,5	1,25	0,625	0,312
NH ₄ Cl	43,67	37,34	29,14	21,64	16,20	9,20
(NH ₄) ₂ SO ₄	15,31	12,95	11,20	9,41	7,68	5,88
NH ₄ NO ₃	22,12	15,80	11,46	9,71	7,71	5,88
CaCl	36,39	30,48	24,21	11,95	-	-
HgCl ₂	464,89	281,17	173,15	104,89	55,6	32,18
HgSO ₄	525,61	350,12	185,50	-	68,22	37,5

Z praktyki zaczerpnięty jeden z przykładów dobrze ilustruje trudności związane z oznaczeniem małych ilości wapnia.

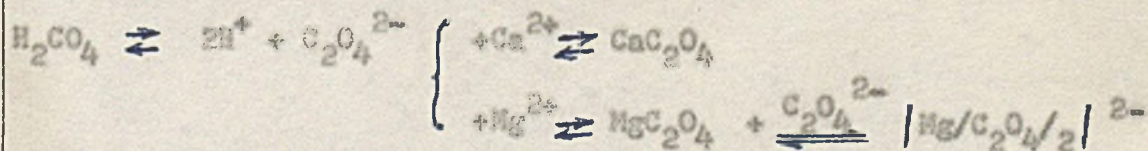
Otóż w swoim czasie kilkanaście laboratoriach zobowiązano do oznaczania Ca w żelazokrzemie mającego później służyć za wzorzec.

Po zestawieniu otrzymanych wyników okazało się, że najniższy wynik leżał w zakresie poniżej 0,1 % a najwyższy powyżej 1,5 %, zaś większość laboratoriów podała wyniki leżące w granicach od 0,1 - 0,60 %. Choć rozpuszczalność szczawianu wapnia w roztworach soli nie musiała być jedynym powodem takiej rozbieżności, to jednak wydaje się, że był to jeden z najważniejszych. Żelazokrzemem jest bowiem materiałem o stosunkowo prostym składzie, a jak wykazały badania z radioaktywnym wapniem ^{45}Ca 61-63/, po dwukrotnym strąceniu wodorotlenków - praktycznie biorąc - wszystkie wapń przechodzi do przesączu, i to nawet w obecności siarczanów 63/.

Przechodząc do oznaczenia Mg należy uwzględnić dalsze trudności. Oznaczając wapń wprowadza się do roztworu próbki ponownie sole amonowe, a co ważniejsze, jony szczawianowe.

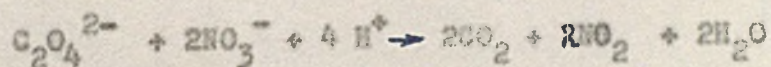
Nadmiar jonów szczawianowych dodaje się celem zmniejszenia rozpuszczalności szczawianu wapnia oraz dla przeprowadzenia magnezu w kompleks szczawianowy aby maksymalnie zmniejszyć jego współstrącanie z wapniem.

Schematycznie można to przedstawić następująco:



Chcąc z kolei z takiego roztworu wydzielić ilościowo magnez w postaci $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ należy uwzględnić wpływ tych soli.

Badaniem tego wpływu zajęli się szczególnie Gosch 64,65/ oraz Moljarew 66/. Stwierdzają oni zgodnie, że zawartość soli amonowych $/\text{NH}_4\text{Cl}/$ musi być kontrolowana, natomiast jony szczawianowe, utrzymujące magnez w związku kompleksowym muszą być usunięte np. przy pomocy słabego kwasu azotowego w myśl reakcji:



Obecnie oznaczenie wapnia i magnezu wykonuje się w analizie technicznej prawie wyłącznie metodami kompleksometrycznymi, natomiast w dalszym ciągu stosuje się w analizie hutniczej rozdziel Fe, Al, Cr, Ti od Ca i Mg oparte o metody klasyczne, dlatego też należy omówić niektóre możliwości powstawania błędów.

Miareczkowe kompleksometryczne metody wprawdzie znacznie skracają czas wykonywania niektórych oznaczeń przez zastosowanie odpowiednich środków maskujących i przez obejście długotrwałych i skomplikowanych rozdzielń, lecz wskutek bardzo dużej różnorodności składu materiałów hutniczych tak pod względem jakościowym jak i ilościowym, powszechne stosowanie maskowania jest niemożliwe.

Niewątpliwie najdoskonalszym środkiem maskującym jest cyjanek potasu, niestety maskuje on skutecznie tylko niektóre metale i to przede wszystkim dwuwartościowe jak: Cu, Ni, Co /Fe⁺², Fe⁺³/ Zn i umożliwia dokładne oznaczenie Ca i Mg w próbkach w obecności tych składników.

W przypadku obecności Fe²⁺ i Fe³⁺ proces maskowania już jest kłopotliwszy, a samo oznaczenie np. Ca czy też Mg jest utrudnione.

Najczęściej polecanym czynnikiem maskującym dla Al, Fe, Mn przy oznaczaniu Ca i Mg w kruszeniach ^{77, 78/}, żuźlach metalurgicznych ^{79-81/}, w spiekach, dolomitach, kamieniach wapiennych ^{82/} oraz cementach ^{83/} jest trójetanolamina.

Jednak dodawanie dużej ilości /od 5 - 30 ml 50 % roztworu/ tego odczynnika utrudnia dokładne oznaczenie i nie jest pożądana.

Napotykanie w praktyce trudności ilustruje następujący przykład: w analizie dolomitu prażonego, gdzie suma Fe i Al leży w granicach około 5 %, można kompleksometrycznie oznaczyć CaO i MgO bez uprzedniego usunięcia metali III-ciej grupy, stosując wyłącznie trójstanoloaminę do ich zamaskowania.

Natomiast oznaczając tlenek wapniowy /ok. 10 %/ oraz tlenek magnezowy /od kilku dziesiątych do kilku procent/ w samotopliwym spieku /Fe ok. 50 %/ można, maskując zbyt duże ilości żelaza trójstanoloaminą popełnić bardzo poważny błąd.

W obecności bardzo małych ilości wapnia i magnezu /do ok. 0,50 % każdego z nich/ oraz w obecności np. dużych ilości chromu/ jak np. w materiałach chromomagnezytowych/ o maskowaniu Al, Fe w połączeniu z dokładnym oznaczeniem CaO i MgO nie może być w ogóle mowy. W przypadku maskowania manganu korzysta się z trwałego kompleksu Mn^{3+} z trójstanoloaminą. Kompleks ten posiada intensywne zabarwienie zielono-fioletowe ^{84/} co uniemożliwia stosowanie tego zabiegu maskującego dla dużych zawartości manganu /pow. 3 mg/.

Blatego też w praktyce laboratoryjnej metody kompleksometryczne są tylko uzupełnieniem klasycznych metod analitycznych a oddzielenie glinu, żelaza, chromu, tytanu i manganu w postaci wodorotlenków jest w dalszym ciągu na bieżąco praktykowane.

4.2. Część doświadczalna

Prace doświadczalne wykonano na roztworach próbek syntetycznych oraz na wzorcach analitycznych przy czym w zależności od charakteru wykonywanych badań dobierano ich skład chemiczny tak, aby otrzymano próbki o składzie spotykany w praktyce. Przy dawkowaniu poszczególnych składników w takich przykładach, jak ruda żelaza,

żuże wielkopieczowe, kamienie wapienne, kamienie dolomitowe, popioły, niektóre materiały ogniotrające itp. uwzględniono ilości, które wystąpiłyby przy 0,5 i 1,0 gramowych odważkach próbek.

4.2.1. Plan pracy

Dla zbadania możliwości wykorzystania benzoosanu amonowego i kompleksometrii do analizy materiałów typu mineralnego opracowano następujący plan pracy:

- a/ zbadanie warunków strącania się benzoosanów glinu, żelaza i chromu /tytanu/
- b/ zbadanie wpływu jonów towarzyszących na strącanie się benzoosanów /współstrącanie/.
- c/ przebadanie możliwości wykorzystania wydzielonych benzoosanów do kompleksometrycznego oznaczenia żelaza i glinu obok siebie,
- d/ określenie wpływu tytanu na kompleksometryczne oznaczanie Al oraz Fe i Al obok siebie, oraz opracowanie sposobu usuwania tego wpływu,
- e/ przebadanie wpływu benzoosanu amonowego na oznaczanie sodu i potasu przy pomocy fotometrii płomieniowej,
- f/ przebadanie możliwości oznaczania małych ilości wapnia i magnezu w materiałach wysokomanganowych /rudach manganowych/ przez zastosowanie strącania benzoosanów oraz ekstrakcji manganu,
- g/ przebadanie możliwości oznaczania małych ilości wapnia i magnezu w materiałach z dużą zawartością żelaza /rudy/ przez zastosowanie strącania benzoosanów Al, Ti, Cr /po uprzednim ekstrakcyjnym usunięciu żelaza/ oraz następnym usunięciu Mn również przez ekstrakcję,
- h/ przebadanie na wzorcach analitycznych o znanym składzie chemicznym przydatności wypracowanych metod pod kątem widzenia dokład-

ności i czasu trwania analizy.

4.2.2. Strącanie benzoosanów

Zbadano ilościowe strącanie się benzoosanów glinu, żelaza i chromu, uwzględniając zakresy zawartości od 5 do 600 mg żelaza, od 2,5 do 250 mg Al_2O_3 oraz 2,5 do 250 mg Cr_2O_3 .

W hutniczej praktyce laboratoryjnej podaje się zwykle, poza żelazem, zawartości poszczególnych składników w próbkach materiałów niemetalicznych w postaci tlenkowej, dlatego też przy podawaniu ilościowego składu przytoczonych przykładów prób syntetycznych zachowano tę samą formę.

Do strącania benzoosanów opracowano następujący sposób postępowania: kwaśny roztwór próbki rozcieńczono do objętości od 100 - 200 ml w zależności od ilości osadu, następnie mieszając dodawano kroplami amoniaku /1 : 1/ aż do powstania pierwszego zmętnienia roztworu, które z kolei usuwano przez dodawanie kroplami kwasu solnego /1 : 1/. Następnie dodawano 2 g chlorku amonowego, 3 ml kwasu octowego lodowatego, a po skorygowaniu kwasowości roztworu do wartości pH 3,5 dodawano nasyconego roztworu benzoosanu amonowego w zależności od zawartości wytrącanych składników zgodnie z tabelą 8.

Roztwór ogrzewano do wrzenia, gotowano w ciągu 10 - 15 minut, pozostawiając w ciepłym miejscu /ok. 80°C/ w ciągu 10 - 30 min. i odsączano. Osad na sączku przemywano roztworem zawierającym 200 ml nasyconego roztworu benzoosanu amonowego w litrze wody oraz taką ilość kwasu octowego lodowatego, aby pH tego roztworu wynosiło ok. 3,5

Odsączone benzoosany przeprowadzono przez prażenie w tlenki, a po ich rozpuszczeniu oznaczono zaanymi metodami klasycznymi glin,

Żelazo i chrom. W tabelicy 9 podano otrzymane wyniki.

Tab. 8 Ilości nasyconego roztworu benzooesanu amonowego użytego do strącania żelaza, glinu i chromu

Składnik	Zawartość mg	Benzooesan amonowy /roztwór nasycony/ ml
Fe	100	20
Al	125	
Cr	100	
Fe	100	35
Al	125	
Cr	250	
Fe	600	50
Al	125	
Cr	50	

Tab. 9 Ilościowe strącanie się benzooesanów żelaza, glinu i chromu przy pH 3,5

Nr prób.	Składnik	Dodano		Oznaczono		Różnica % bezwzgl.
		mg	zawartość %	mg	zawartość %	
1		5	0,50	5,2	0,52	+ 0,02
2		10	1,00	10,3	1,03	+ 0,03
3		50	5,00	50,3	5,03	+ 0,03
4	Fe	150	15,00	14,97	14,97	- 0,03
5		300	30,00	300,5	30,05	+ 0,05
6		600	60,00	600,0	60,08	+ 0,08
1		5	0,50	5,1	0,51	+ 0,01
2		15	1,50	15,2	1,52	+ 0,02
3		50	5,00	50,3	5,03	+ 0,03
4	Al ₂ O ₃	1500	15,00	149,4	15,94	- 0,06
5		250	25,00	250,8	25,08	+ 0,08
1		2,5	0,25	2,7	0,27	+ 0,02
2	Cr ₂ O ₃	10	1,00	9,7	0,97	- 0,03
3		100	10,00	99,5	9,95	- 0,05
4		250	25,00	248,9	24,89	- 0,11

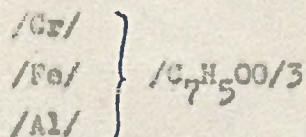
Nastawianie wartości pH przed strącaniem benzoosanów w praktyce ruchowej może być obarczone błędem, dlatego też zbadano na przykładzie glinu wpływ kwasowości roztworu na ilościowe strącanie; zbadano zakres od pH = 2 do 4.

Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 10.

Tab. 10 Zależność ilościowego strącania benzoosanu glinowego od wartości pH roztworu

Nr próbki	pH	Dodano Al ₂ O ₃		Oznaczono Al ₂ O ₃		Różnica % bezwzgl.
		mg	zawartość %	mg	zawartość %	
1	2,0	50	5,00	50,3	5,03	+ 0,03
2	2,0	50	5,00	49,8	4,98	- 0,02
1	3,0	50	5,00	50,2	5,02	+ 0,02
2	3,0	50	5,00	50,2	5,02	+ 0,02
1	4,0	50	5,00	50,3	5,03	+ 0,03
2	4,0	50	5,00	50,4	5,04	+ 0,04

Celem dokładnego ustalenia ilości benzoosanu amonowego potrzebnego do wydzielenia ściśle określonej ilości chromu, żelaza i glinu sporządzono roztwory, zawierające oddzielnie po 45 mg tych metali /tj. 4,5 %/. Z tych próbek wydzielono benzoosany w ten sposób, że wprowadzono do roztworów próbek taką ilość odczynnika, która powinna była wystarczyć do strącenia tylko 40 mg każdego metalu. Jako podstawę obliczenia potrzebnej ilości benzoosanu przyjęto założenie, że reakcja przebiegnie w kierunku powstania:



Strącone benzoosany odsączono, a po przemyciu osadu oznaczono w przesączach fotometrycznie Cr, Al, Fe.

Tablica 11 ilustrowe otrzymane wyniki.

Tab. 11 Zawartości żelaza, glinu i chromu w przesączu po strąceniu benzoosanów tych metali niestechiometryczną ilością benzoosanu amonowego

Nr prób	Składnik	dodano		Oznaczono w przesączu	
		mg	zawart. %	mg	zawart. %
1	Fe	45,0	4,50	1,0	0,10
2		45,0	4,50	1,5	0,15
1	Al	45,0	4,50	1,5	0,15
2		45,0	4,50	1,8	0,18
1	Cr	45,0	4,50	0,5	0,05
2		45,0	4,50	0,4	0,04

Jak widać z dokonanych pomiarów, wydzielenie składników nastąpiło w osadzie 96 %.

W innej serii doświadczalnej sprawdzono ilościowe strącanie się Al, Cr, Fe i Ti roztworów o różnej zawartości tych metali w postaci benzoosanów, używając dużego nadmiaru odczynnika strącającego /patrz tablica nr 8/.

Badano roztwory zawierające 5;90 i 100 mg Al; 5;50 i 100 mg Cr; 100 i 200 mg Fe; 5 i 10 mg Ti. Po wydzieleniu benzoosanów zbadano przesącz na zawartość Al, Cr, Fe i Ti. Tablica 12 ilustruje otrzymane wyniki.

Otrzymane wartości z oznaczeń Al, Cr, Fe i Ti w przesączach są bardzo małe, zawartości takie nie mają znaczenia w normalnej analizie technicznej omawianych materiałów hutniczych.

4.2.3. Wspólne strącanie się innych jonów z benzoosanami glinu żelaza i chromu

Na próbkach syntetycznych o różnych kombinacjach składu zbadano współstrącanie się wapnia, magnezu i manganu z benzoosanami glinu, żelaza i chromu po jednorazowym strącaniu.

Tab. 12 Zawartość glinu, żelaza i chromu w przesączu po strącaniu tych metali nadmiarowo benzoosanu amonowego

Nr prób	Składnik	Dodano		Oznaczn. w przesączu		Ilość ml nas. benzoos. amonowego wziętego do strącania
		mg	zawart. %	mg	zawart. %	
1	Al	5,0	0,50	0,037	0,0037	15,0
2	Al	50,0	5,00	0,112	0,0112	25,0
3	Al	100,0	10,00	0,135	0,0135	40,0
1	Cr	5,0	0,50	0,040	0,0040	15,0
2	Cr	50,0	5,00	0,027	0,0027	25,0
3	Cr	100,0	10,00	0,067	0,0067	40,0
1	Fe	100,0	10,00	0,075	0,0075	20,0
2	Fe	200,0	20,00	0,090	0,0090	40,0
1	Ti	5,0	0,50	x/	x/	15,0
2	Ti	10,0	1,00	x/	x/	20,0

x/ Obecność Ti przy wykorzystaniu metody z H_2O_2 nie dała się wykryć. Zawartości tego składnika w przesączu kształtował się musiała poniżej 0,001 %.

Po wydzieleniu i odsączeniu benzoosanów oznaczono w przesączu wapń i magnez, posługując się metodą kompleksometryczną opracowaną wcześniej w Laboratorium Suty Pokój 85/. Według tej metody wapń miareczkuje się roztworem 0,02 M wersenianu dwusodowego przy $pH > 12$, stosując mureksyd jako wskaźnik. Sumę zawartości wapnia i magnezu oznacza się miareczkowo tym samym roztworem wersenianu, ale w obecności czerni eriochromowej jako wskaźnika w przedziale pH roztworu od 9,5 do 10.

W roztworach, do których dodano mangan, oznaczono sumę zawartości wapnia, magnezu i manganu kompleksometrycznie wobec czerni eriochromowej i w obecności chlorowodoru hydroksyloaminy. W tym przypadku zawartość magnezu wyliczono przez odjęcie od ilości ml roztworu wersenianu zużytych do miareczkowania sumy wapnia, magnezu

i manganu ilość ml zużytych do zmierczkowania samego wapnia oraz taką ilość ml wersenianu, jaka wypadła z wyliczenia na związanie dodanego do próbki manganu.

Mangan natomiast oznaczono w następujący sposób: część przesącza, zawierającego co najmniej 0,1 mg manganu odparowuje się z kwasem siarkowym do białych dymów /usuwanie chlorków/, a następnie postępuje się wg znanej metody Smitha z nadsiarczaniem amonowym i azotanem srebra, miareczkując arseninem sodowym. Natomiast zadsorbowany na benzoesanach mangan określono fotometrycznie w postaci kwasu nadmanganowego.

Przy zawartości w próbce manganu do 80 mg i równoczesnej zawartości 70 mg glinu, 200 mg żelaza oraz 20 mg chromu ilość manganu strącająca się wspólnie wskutek adsorpcji z benzoesanami nie przekraczała 0,6 mg. W praktyce taką zawartość żelaza, glinu, manganu i chromu mają w przybliżeniu zwykle żużle wartenowskie oraz żużle pochodzące z produkcji żelazomanganu /mniej chromu i żelaza/. Biorąc pod uwagę próbkę o odważce 1 grama i zawartości w niej 8 % manganu, straty na zawartości oznaczonego w przesącza po benzoesanach manganu wynosiłyby maksymalnie 0,06 % bezwzględnych. W tabelicy 13 podano wyniki tych badań.

Zbadano również na przykładzie Al zachowanie się jonów PO_4^{3-} przy wydzieleniu benzoesanów. W tym celu przygotowano szereg prób syntetycznych o jednakowym składzie Al, CaO i MgO oraz zróżnicowanej zawartości PO_4^{3-} . Po wydzieleniu benzoesanu glinu, odsączeniu osadu i jego przemyciu rozpuszczono go w kwasie azotowym /1 : 1/ a następnie oznaczono miareczkowo PO_4^{3-} przy uprzednim wydzieleniu go w postaci fosforomolibdenianu amonowego. W tabelicy 14 zestawiono otrzymane wyniki.

Tab.13 Straty na zawartość tlenków wapnia, manganu i magnezu, w skutek adsorpcji na straconych benzoesanach żelaza, glinu, chromu

Składniki stracone jako benzoesany	Składniki w przesączu	dodano		oznaczono		Różnica %	Nr prób	
		mg	zawartość %	mg	zawartość %			
Bez dodatku	CaO	50	5,00	50,6	5,06	+ 0,06	1	
		25	2,50	25,6	2,56	+ 0,06	2	
		25	2,60	25,5	2,55	+ 0,05	3	
	MgO	25	2,50	25,2	2,52	+ 0,02	1	
		25	2,50	25,3	2,53	+ 0,03	2	
		50	5,00	5,05	5,05	+ 0,05	3	
	Fe = 500 mg - 50,00 %	CaO	50	5,00	50,0	5,02	+ 0,02	1
	Al ₂ O ₃ = 75 mg - 7,50 %	CaO	25	2,50	25,3	2,53	+ 0,03	2
	Cr ₂ O ₃ = 20 mg - 2,00 %	CaO	25	2,50	29,1	2,51	+ 0,01	3
MgO		25	2,50	25,9	2,59	+ 0,09	1	
MnO		25	2,50	25,2	2,59	+ 0,02	2	
Fe = 150 mg - 15,00 %	CaO	350	35,00	34,9	34,90	- 0,10	3	
Al ₂ O ₃ = 40 mg - 4,00 %	MgO	100	10,00	99,2	9,92	- 0,08	1	
Cr ₂ O ₃ = 10 mg - 1,00 %	MnO	70	7,00	69,2	6,92	- 0,08	1	
Fe = 30 mg - 3,00 %	CaO	20	2,00	20,3	2,03	+ 0,03		
Al ₂ O ₃ = 20 mg - 2,00 %								
Cr ₂ O ₃ = 150 mg - 15,00 %	MgO	600	60,00	599,1	59,91	- 0,09	1	

Z podanych wartości wynika, że jest możliwe dalekoidące oddzielenie Al w postaci benzoosanu od PO_4^{3-} , co w przypadku wydzielenia glinu wodorotlenkiem amonowym byłoby niemożliwe. 20 mg Al wiąże teoretycznie 69,6 mg PO_4^{3-} na Al PO_4 , strącając tę samą ilość glinu klasycznie w osadzie znalazłby się cały fosfor zawarty w próbkach od 1 - 4 /tablica 14/.

Tymczasem z benzoosaniem glinu, współstrącają się tylko nieznaczne ilości PO_4^{3-} , mimo to przeszkadzałyby one w przypadku oznaczania glinu w postaci Al_2O_3 otrzymanego przez prażenie benzoosanu glinu. Na przykładzie próbek nr 5 i 6 widać nieproporcjonalny wzrost zawartości fosforu w benzoosanie glinu. Zdarzyć się to może w praktyce wtedy, gdy wartość pH roztworu w którym odbywa się strącanie przekroczy wartość 5,0 tj. wtedy, gdy zaistnieją dogodne warunki powstania obok benzoosanu glinu również wodorotlenku glinu.

Tab. 14 Współwytrącanie się jonów fosforanowych z benzoosaniem glinu

Składniki stałe	Nr prób	dodano PO_4^{3-}		oznaczono PO_4^{3-} w osadzie benzoosanu Al	
		mg	%	mg	%
20,0 mg Al	1	5,0	0,50	2,6	0,26
/2,00 %/	2	15,0	1,50	3,6	0,36
50,0 mg CaO	3	25,0	2,50	4,1	0,41
/5,00 %/	4	50,0	5,00	5,8	0,58
35,0 mg MgO	5	75,0	7,50	28,4	2,84
/3,50 %/	6	100,0	10,00	54,7	5,47
	7	niedód.	-	ślady	-

W materiałach hutniczych typu mineralnego zawartość fosforu, licząc na P_2O_5 mieści się zazwyczaj poniżej 0,50 % - wyjątek tylko stanowią rudy darniowe /limonitowe/ zawierające kilka procent P_2O_5 /obecnie metalurgicznie nie przerabiane/ oraz wysokozasadowe żużle,

np. martenowskie zawierające fosfor w granicach 1,5 %. Dużym wyjątkiem stanowią żużle tomasowskie zawierające kilkanaście procent P_2O_5 , nie spotyka się ich jednak w Polsce.

4.2.4. Wykorzystanie otrzymanych benzoosanów do kompleksometrycznego oznaczania żelaza i glinu

Zbadano możliwość wykorzystania strąconych benzoosanów po ich uprzednim rozpuszczeniu w kwasie solnym do miareczkowego kompleksometrycznego oznaczania glinu i żelaza jednocześnie. Z oznaczania chromu zrezygnowano, gdyż składnik ten występuje w dyskutowanych materiałach w małych ilościach, nieprzekraczających 1,5 % Cr_2O_3 , wyłączając niektóre materiały ogniotrwałe na osnowie chromitowej.

Do oznaczania żelaza metodą kompleksometrycznego miareczkowania znanych jest w literaturze wiele metod ^{79/}. W niniejszej pracy przyjęto wypróbowaną w praktyce ruchowej. Zebrane na sączaku benzoosany glinu i żelaza /chromu, tytanu/ rozpuszcza się w 15 - 20 ml stężonego kwasu solnego i zbiera się do kolby miarowej. Sączek przeemywa się rozcieńczonym kwasem solnym /5:500/ a następnie zebrany w kolbie miarowej roztwór uzupełnia wodą do kreski. W celu wykonania oznaczenia żelaza /a w dalszym ciągu glinu/ należy odobrać - zaletnie od zawartości oznaczonych składników - część próbki za pomocą pipety i wprowadzić do kolby stożkowej na 500 ml, dodać 1 ml kwasu octowego lodowatego, rozcieńczyć wodą do ok. 100 ml i nastawić kwasowość roztworu, posługując się na przemian rozcieńczonym kwasem solnym i amoniakiem, na wartość pH = 1,7 - 2,0 używając uniwersalnego papierka wskaźnikowego.

Po ogrzaniu roztworu do ok. 45°C dodaje się kilka kryształków kwasu sulfosalicylowego i miareczkuje żelazo roztworem 0,02 n

lub 0,05 n wersenianu dwusodowego do zmiany barwy roztworu z fioletowej na żółtą. Miareczkowanie przy takiej wartości pH usuwa niebezpieczeństwo współoznaczenia tytanu z żelazem.

Do oznaczania glinu w roztworze po zmiareczkowaniu żelaza opracowano postępowanie oparte na pracach Sajo ^{86,87/}.

Używaną przez Sajo benzodynę w połączeniu z azolocyjankiem potasowym i żelazocyjankiem potasowym zastąpiono oranżem ksylenolowym ^{88/}.

Próbkę po zmiareczkowaniu żelaza rozcieńcza się wodą do ok. 200 ml. ogrzewa do około 40°C, dodaje nadmiar roztworu wersenianu sodowego w stosunku do ilości potrzebnej do związania glinu, parę kropel fenoloftaleiny i zobojętnia amoniakiem /1:/ do wiśniowego zabarwienia roztworu, po czym dodaje kroplami kwasu solnego /1:1/ aż do zaniku zabarwienia. Roztwór powinien wtedy mieć wartość pH = 6,0 - 6,5. Tak przygotowany roztwór po dodaniu 20 ml buforu octanowego /do 500 ml wody dodaje się 250 gramów octanu amonowego i tyle kwasu octowego lodowatego, aby pH buforu wynosiło 6,5/ ogrzewa się do wrzenia, gotuje 2-5 minut, chłodzi dodaje oranżu ksylenolowego /1 część oranżu ksylenowego na 100 części chlorku potasowego/ i odmiareczkuje nadmiar wersenianu mianowanym roztworem 0,05 n chlorku cynkowego do wystąpienia zmiany koloru wskaźnika z żółtego na czerwono-fioletowy. Z kolei dodaje się do próbki 25 ml nasyconego roztworu fluorku sodowego i ponownie zagotowuje, utrzymując w stanie wrzenia przez 2 - 3 minut.

W tej fazie oznaczenia wydziela się glin w postaci fluoroglinianu sodowego wyzwalając równoważną do zawartości glinu ilość wersenianu /roztwór znowu przybiera zabarwienie żółte/ którą po ochłodzeniu próbki odmiareczkuje się mianowanym roztworem chlorku cynkowego.

W punkcie przelomowym miareczkowania następuje zmiana barwy wskaźnika z żółtego na czerwono-fioletowy.

Opisaną metodą można oznaczyć glin w obecności pewnej ilości chromu, nie przekraczającej ok. 30 mg w roztworze miareczkowanym.

Jeżeli w próbce nie ma chromu /np. żużle wielkopiecowe, kamień wapienny, dolomit itp/ oznaczona się glin jeszcze szybciej w następujący sposób ^{68/}: do próbki po miareczkowaniu dodaje się wodę kwasu sulfosalicylowego jako wskaźnika dodaje się nadmiar roztworu wersenianu sodowego w stosunku do ilości potrzebnej do związania glinu, zwiększa pH roztworu amoniakiem od 6,0 - 6,5, dodaje 20 ml buforu octanowego o pH = 6,5, ogrzewa do ok. 60°C i odmiareczkuje nadmiar wersenianu mianowanym roztworem 0,02 M chloru żelazowego do zmiany barwy wskaźnika na kolor fioletowy.

W tabelicy 15 zestawiono przykłady wyników oznaczeń żelaza i glinu po uprzednim wytrącaniu ich w postaci benzooszanów z prób syntetycznych.

Tab. 15 Wyniki oznaczania glinu i żelaza obok siebie metodą kompleksometrycznego miareczkowania rozpuszczonych benzooszanów tych metali

Nr pr.	Fe				Al ₂ O ₃				Uwagi
	dodano		oznaczono		dodano		oznaczono		
	mg	zawart. %	mg	zawart. %	mg	zawart. %	mg	zawart. %	
1	500	50,00	492	49,2	24	2,40	23,2	2,32	
2	120	12,00	121,8	12,18	400	40,00	399	39,90	
3	50	5,00	50,5	5,05	15	1,50	15,3	1,53	
4	200	20,00	200,9	20,09	50	5,00	49,6	4,96	w obecn. 1,2 %
5	20	2,00	19,6	1,96	150	15,00	149,1	14,91	Cr ₂ O ₃

4.2.5. Kompleksometryczne miareczkowanie glinu w obecności tytanu

Kompleksometryczna metoda oznaczenia glinu, opisana w pkt.

4.2.4. nie nadaje się w tej formie do stosowania w obecności tytanu.

Obecny w próbce tytan, zawsze ilościowo strącony przez benzoesan amonowy, podwyższa wynik analizy materiałów na glin.

Materiały hutnicze typu mineralnego zawierają tytan od 0,10 % w niektórych rudach żelaza i manganu, ok. 0,50 % w śuślach wielkopiecowych, 1,50 /jako TiO_2 / w materiałach szamotowych, oraz powyżej 2,00 % w np. boksytach. W niektórych przypadkach zauważający wpływ tytanu na wynik oznaczenia glinu można pominąć, jednak przy dokładnych oznaczeniach a już koniecznie przy większych zawartościach tego składnika takie uproszczenie jest niedopuszczalne.

Chcąc wykorzystać pełne możliwości benzoesanu amonowego w połączeniu z kompleksometrią do bardzo dokładnego i szybkiego oznaczenia glinu opracowano całkowicie skuteczny sposób maskowania tego składnika bez zastosowania analitycznego rozdzielania. Okazało się w praktyce, że wydzielenie tytanu w postaci fosforanu, tak jak to przewiduje oryginalna praca Sojo^{87/}, nie zawsze daje zadowalające wyniki. Pokrywa się to ze spostrzeżeniami I.S. de Longuyon^{89/}.

Podobnie jak de Longuyon zauważono, że w przypadku prób, przeprowadzonych do roztworu bezpośrednio przed oznaczeniem przez stopienie z wodorotlenkiem potasowym, tytan w ilości kilku procent nie wpływa na wynik oznaczenia glinu nawet bez uprzedniego wprowadzenia buforu fosforanowego.

De Longuyon tłumaczy to powstaniem kompleksu $F_2/TiCl_6/$.

W przypadku jednak próbek przeprowadzonych do roztworu na drodze mokrej, np. przez działanie mieszaniny kwasu siarkowego

su fluorowodorowego /z równoczesnym usunięciem krzemionki/, albo też w przypadku próbek przeprowadzonych do roztworu przez stapianie alkaliczne, ale po usunięciu krzemionki przez kilkakrotnie odparowanie i użycie roztworu po krzemionce do oznaczania glinu, nie występują warunki do powstania kompleksu tytanu $K_2/TiCl_6$ /, wtedy, chcąc oznaczyć glin, należy tytan albo usunąć albo maskować.

Większość próbek typu mineralnego poza materiałami szamotowymi i boksytami, przeprowadza się do roztworu na drodze mokrej lub tylko przez częściowe stapianie, dlatego też usunięcie przeszkadzającego wpływu tytanu w takich materiałach jak żużle, rudy, topniki itp. jest nadal problemem.

Przeprowadzono badania ^{90/} nad zastosowaniem nadtlenku wodoru w miejsce buforu fosforanowego dla usunięcia wpływu tytanu przy kompleksometrycznym oznaczeniu glinu metodą opartą o zasady podane przez Sajo.

Tytan w obecności nadtlenku wodoru i EDTA tworzy 26-ty kompleks o budowie $Ti \begin{matrix} \circ \\ \diagdown \\ \diagup \\ \circ \end{matrix} / - EDTA$ ^{73/}. Kompleks ten powstaje szybko i jest trwalszy od kompleksów typu $Ti /III/ - EDTA$ a nawet od kompleksu $Fe /III/ - EDTA$. Tę trwałość kompleksu wykorzystuje się do celów analitycznych. Hp. Lieber ^{91/} oznacza żelazo i tytan obok siebie, a Fessler ^{92/} zastosował tę zasadę postępowania do oznaczania Ti i Fe w cemencie portlandskim.

Wydawało się prawdopodobne, że po dodaniu nadtlenku wodoru zamiast buforu fosforanowego, tytan będzie związany tak silnie w kompleks, że podany fluorek sodowy będzie rozkładał wyłączenie kompleks glinowy, a wydzielony EDTA będzie odpowiadał tylko glinowi.

Do prac użyte próbki syntetycznych zawierających glin i tytan w różnych ilościach i proporcjach.

Przebadano następujące zagadnienia:

- a/ wpływ nadtlenu wodoru na rozkład EDTA
- b/ wielkość dodatku nadtlenu wodoru w zależności od zawartości tytanu w próbce.
- c/ wpływ stężenia fluorku sodowego
- d/ dokładność oznaczenia przy różnych proporcjach zawartości glinu i tytanu.

4.2.5.1. Wpływ nadtlenu wodoru na rozkład EDTA

Stosując nadtlenek wodoru jako czynnik do maskowania tytanu, należy liczyć się z utlenieniem przez niego EDTA. Metoda według Sajo przewiduje dwukrotne ogrzanie roztworu miareczkowego, co szczególnie sprzyjałoby temu utlenieniu.

Celem zorientowania się, w jakim stopniu wpływa obecność nadtlenu wodoru i jego stężenia na rozkład EDTA przeprowadzono szereg doświadczeń w ten sposób, że przygotowano różne roztwory zawierające wszystkie używane odczynniki /za wyjątkiem glinu i tytanu/ i dodawano do nich różne ilości nadtlenu wodoru przy zmieniającym się stężeniu, oraz po 20 ml 0,05 M roztworu EDTA.

Do roztworu nie wprowadzono zarówno glinu jak i tytanu, dlatego też nie dodano roztworu fluorku sodowego, a co za tym idzie, drugie miareczkowanie chlorkiem cynku było niepotrzebne. Tak przygotowane próbki gotowano w jednakowym czasie, a po ochłodzeniu odmiareczkowano EDTA 0,05 M roztworem chlorku cynku wobec oranżu ksylolowego jako wskaźnika.

Z przedstawionych w tabelicy 16 wartości wynika, że dodatek 2 ml nadtlenku wodoru o stężeniu od 30 do 3 % przy gotowaniu w ciągu 3 minut jest szkodliwy. W praktyce dodatek 2 ml 30 % nadtlenku wodoru i przy gotowaniu przez 3 minuty powodowałby pozorną stratę glinu /przy odważce próbki = 1.000 grama/ w ilości około 0,50 % bezwzględnych. Natomiast dodatek 2 ml 1 % nadtlenku wodoru nawet po 5 minutach, a w przypadku 1 ml 1 % nadtlenku wodoru i po 10 minutach gotowania nie wpływa na wynik.

Biorąc pod uwagę fakt, że według opisaney metody przy oznaczaniu glinu sumaryczny czas gotowania próbki nie przekracza 6 minut, można założyć, że w praktyce n a d m i a r 2 ml 1 % nadtlenku wodoru w stosunku do ilości potrzebnej do przeprowadzenia obecnego w próbce tytanu w nadtlenkowy związek kompleksowy z EDTA nie wpływa ujemnie na wynik oznaczania glinu.

4.2.5.2. Ustalanie dodatku nadtlenku wodoru w zależności od zawartości tytanu w próbce

Badania przeprowadzono na próbkach syntetycznych bez glinu zawierających po 1 % tytanu /po 10 mg/ każda. Do każdej próbki rozcieńczonej uprzednio do 200 ml dodawano zmienne ilości 1 % roztworu nadtlenku wodoru oraz po 20,00 ml 0,05 M roztworu EDTA, a następnie postępowano jak w punkcie 4.2.4 odmiareczkując nadmiar EDTA.

Uzyskane wyniki przedstawia tabela 17.

Wyniki te nasuwają następujące spostrzeżenia:

Na podstawie próbki nr 2 nie zawierającej nadtlenku wodoru widać, że tytan ulega ilościowemu związaniu przez EDTA /pierwsze miareczkowanie/ natomiast po dodatku roztworu fluorku sodowego przechodzi

Tab. 16 Rozkład EDTA przez nadtlenek wodoru

Nr próbki	Dodano 0,05 m wersenianu dwuzasadowego w ml		dodano nadtlenku wodoru ml o stężeniu		Czas gotowania próbki w minut.	Zużyto 0,05 m ZnCl ₂ w ml.
	1	2	3	4		
1 $\frac{a}{b}$	20,00	nie dodano			3	20,00
	20,00	nie dodano				
2 $\frac{a}{b}$	20,00	2	30 %		3	16,40
	20,00	2	30 %			
3 $\frac{a}{b}$	20,00	2	6 %		3	18,60
	20,00	2	6 %			
4 $\frac{a}{b}$	20,00	2	3 %		3	19,90
	20,00	2	3 %			
5 $\frac{a}{b}$	20,00	2	1 %		3	20,05
	20,00	2	1 %			
6 $\frac{a}{b}$	20,00	2	1 %		6	19,95
	20,00	2	1 %			
7 $\frac{a}{b}$	20,00	1	1 %		10	19,95
	20,00	1	1 %			

Tab. 17 Ustalenie dodatku nadtlenu wodorowego w zależności od zawartości tytanu w próbce

Nr pr.	Dodano 0,05 m wersenianu dwusodowego w ml	Dodano Ti w %	Dodano 1% H ₂ O ₂ w ml	Pierwsze miarecz. ZnCl ₂ w ml ²	Dodano Inasycon roztwór NaF w ml	Drugie miarecz. ZnCl ₂ w ml ²	Oznacz. Ti w %	Czas goto- wania próbki	Uwagi
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	20,00	nie dod.	nie dod.	20,00	20,00	-	-	Przed	wzrost
2.	20,00	1,00	nie dod.	15,95	20,0	4,20	1,00	pierwszym i drugim	intensywn żółtego
3.	20,00	1,00	0,5	15,95	20,0	2,30	0,55	miareczko- waniem	zabarw. próbki
4.	20,00	1,00	1,0	15,90	20,0	1,20	0,28	0,05 m	
5.	20,00	1,00	1,5	15,90	20,0	0,20	0,047	ZnCl ₂	
6.	20,00	1,00	2,00	15,95	20,0	0,00	0,00	gotowano każdorazo	stały
7.	20,00	1,00	2,4	15,95	20,0	0,00	0,00	wo 3 minu- ty	kolor próbki
8.	20,00	1,00	3,0	15,90	20,0	0,00	0,00		
9.	20,00	1,00	3,5	15,90	20,0	0,00	0,00		

on ilościowo w kompleks fluorkowy uwalniając równoważną ilość EDTA, miareczkowaną następnie mianowanym roztworem chlorku cynku /drugie miareczkowanie/. Wypływa z tego wniosek, że bez dodatku nadtlenu wodoru miareczkuje się zawsze sumę glinu i tytanu.

W dalszych próbkach już z dodatkiem nadtlenu wodoru widać, że w zależności od wzrastającego stężenia nadtlenu wodoru w próbce coraz to większe ilości tytanu przechodzą w trwały związek nadtlenkowy z EDTA nie reagujący z fluorkiem sodowym. W warunkach stosowanej metody 2 ml 1 % nadtlenu wodoru wystarcza do trwałego związania 1 % Ti /-10mg/ z EDTA. Ilustrują to dobrze oznaczenia przeprowadzone na próbkach od nr 6 /praktycznie już od próbki nr 5/ do nr 9.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że do wyeliminowania wpływu 1 % Ti /1,66 % TiO₂ w próbkach typu mineralnego/ całkowicie wystarczy dodanie 2 ml 1 % nadtlenu wodoru. W przypadku większej ilości tytanu w próbkach potrzebny dodatek nadtlenu wodoru należy proporcjonalnie zwiększyć.

W hutnictwie /pomijając materiały ogniotrwałe i boksyty/ w większych takich materiałach jak rudy, topniki, żużle i w niektórych gatunkach stali, stanowiących ok. 90 % analizowanych próbek w których oznacza się glin, zawartość tytanu nie przekracza zazwyczaj 1 %.

4.2.2.3. Wpływ stężenia fluorku sodowego

Na serii prób syntetycznych zawierających 1 % tytanu /bez glinu/ przebadano wpływ różnych ilości nasyconego roztworu fluorku sodowego na trwałość kompleksu /Ti $\overset{0}{\underset{0}{<}}$ / - EDTA.

Postępowano analogicznie jak w doświadczeniach opisanych w pkt. 4.2.5.2. zmieniano jedynie dodatek roztworu fluorku sodowego w zakresie od 20 ml do 80 ml. Otrzymane wyniki ilustruje tablica 18. Z zestawionych wyników widać, że dopiero w obecności nadmiaru 40 ml i więcej nasyconego roztworu fluorku sodowego następuje częściowy rozpad kompleksu nadtlenkowego tytanu z EDTA.

W praktyce analitycznej nie wystąpi nigdy taki nadmiar jonów fluorkowych, gdyż przewidziany w metodzie dodatek 20 ml roztworu fluorku sodowego wystarcza dla prób z zawartością do ponad 6 % glinu /tj. 11,33 % Al_2O_3 w próbkach typu mineralnego/ przy odważce analitycznej równej 0,5 grama. W przypadku próbek o większej zawartości glinu, a najczęściej już wcześniej, stosuje się odważki analityczne odpowiednio mniejsze, tak że w praktyce nie wystąpi nigdy bezwzględny nadmiar fluorku sodowego ponad 20 ml.

4.2.5.4. Dokładność oznaczenia

Dokładność metody przebadano na próbkach syntetycznych zawierających różne kombinacje zawartości glinu i tytanu obok siebie. Uzyskane wyniki pomiarów ilustruje tablica 19. Oznaczone zawartości glinu w porównaniu z faktyczną zawartością są całkowicie zadawalające. Dla przykładu można podać, że wg danych z Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium ^{65/} dla takich materiałów jak surówka, żeliwo i stal dopuszczalna różnica między dwoma równoległymi oznaczeniami naglin może wynosić do 0,24 % Al dla próbek zawierających 6 % glinu.

Tab. 18 Wpływ dodatku fluorku sodowego na rozkład nadtlenkowego kompleksu tytanu z EDTA

Hr	Dodano 0,05 m pr. wersenianu dwuzasadow. w ml	Dodano Ti 1 % w %	Dodano 1 % roztw. H ₂ O ² w ml	Pierwsze miarecz. 10,05 m ZnCl ₂ w ml	Dodano nasycon. roztw. NaF w ml	Drugie miareczkow. 10,05 m ZnCl ₂ w ml	Oznaczono Ti % bezwzgl.	Czas gotowania próbki
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	20,00	1,00	2,0	15,90	20,0	0,00	0,00	przed pierwszym
2	20,00	1,00	2,0	15,90	40,0	0,40	0,09	i drugim miareczkowaniem
3	20,00	1,00	2,0	15,90	60,0	0,90	0,21	10,05 m
4	20,00	1,00	2,0	15,90	80,0	1,20	0,28	ZnCl ₂ gotow. każdor. 3 min.

Uwagi:

Na osobne podkreślenie zasługuje fakt, że przy zawartości ponad 2 % tytanu w próbie /20 mg/ żółte zabarwienie związku /Ti⁰/ - EDTA jest tak intensywne, że utrudnia miareczkowanie kompleksometryczne wobec oranżu ksylenolowego. Dlatego też dla próbek o zawartości powyżej 2 % tytanu należy oranż ksylenolowy zastąpić benzydyną w obecności mieszaniny żelazocyjanku i żelazocyjanku potasowego.

W laboratorium Hutty Pokój stosuje się suchą mieszaninę tych odczynników o następującym składzie:

50 g chlorku sodowego, 0,2 g benzydyny, 0,422 g żelazocyjanku oraz 0,022 g żelazicyjanku potasowego należy dobrze zmieszać przez rozcieranie w moździerzu porcelanowym.

W ten sposób przygotowany wskaźnik jest nieograniczenie trwały.

Ponadto w praktyce zaleca się, zwłaszcza przy dużych zawartościach tytanu, dodanie jeszcze około 1 ml 1 % nadtlenku wodoru bezpośrednio przed miareczkowaniem EDTA wydzielonego z kompleksu glinowego po dodaniu roztworu fluorku sodowego. Uzasadnia się to możliwością nieznaczego rozkładu nadtlenkowego kompleksu tytanu z EDTA na skutek przekroczenia czasu gotowania. Zależy się to może zwłaszcza przy seryjnej analizie większej ilości prób.

4.2.6 Wpływ benzoianu amonowego na ilościowe oznaczenie sodu i potasu metodą fotometrii płomieniowej

W niektórych materiałach hutniczych prowadzi się bieżącą kontrolę składu również na zawartość metali alkalicznych, jak sodu i potasu. Należą do nich przede wszystkim żużle /popioły/ kotłowe oraz żużle pochodzące z czadnic gazowych.

Tab. 19 Wpływ różnych ilości stosunków wzajemnych glinu i tytanu na dokładność oznacz. glinu

	Dodano Ti w %									
	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,50	3,50	4,50	5,00	nie dod.
0,10	10,098	10,11	10,10	10,104	10,13	10,097	10,10	10,12	10,13	10,098
0,25	10,11	10,096	10,12	10,12	10,12	10,11	10,12	10,12	10,13	10,11
0,50	0,25	0,24	0,246	0,246	0,256	0,256	0,23	0,24	0,26	0,24
1,00	0,25	0,23	0,258	0,27	0,23	0,24	0,22	0,245	0,23	0,23
2,00	0,49	0,49	0,49	0,48	0,46	0,47	0,51	0,52	0,54	0,49
4,00	0,52	0,49	0,50	0,50	0,48	0,49	0,47	0,49	0,49	0,51
6,00	1,03	1,00	0,96	0,99	0,97	0,96	0,98	1,02	1,02	0,98
nie dod.	1,01	1,02	1,01	0,98	0,98	1,02	1,00	1,03	1,03	1,01
	1,96	1,99	1,98	2,00	1,96	2,02	1,99	2,01	2,02	1,96
	1,99	1,97	2,03	2,04	2,01	1,96	1,96	2,01	1,98	1,98
	3,97	3,97	3,97	3,99	4,00	4,04	3,96	4,03	4,02	3,97
	4,02	4,04	4,01	4,03	4,02	3,96	3,99	3,98	3,97	3,98
	5,99	5,93	5,98	5,98	6,01	5,97	6,03	6,04	5,99	5,99
	6,04	5,99	6,05	5,99	6,04	6,05	5,98	6,02	6,05	6,03
dodano l % roztw. H ₂ O ₂ w ml	1	1	1	2	3	5	7	9	10	nie dod.

Znajomość zawartości tych między innymi składników w tego typu żuźlach umożliwia dozorowi technicznemu zorientowanie się w temperaturze topnienia tych żużli. W laboratorium Buty "Pekój" oznacza się te składniki z oddzielnej odważki próbki, kończąc pomiar na fotometrze płomieniowym.

Bakładając możliwość wykorzystania benzoesanu amonowego w racjonalnej analizie materiałów niemetalicznych, między innymi i w analizie wspomnianych żużli, postanowiono zbadać wpływ jego obecności w analizowanym roztworze na wynik fotometrycznego pomiaru. W tym celu przygotowano roztwory próbek syntetycznych o zawartości sodu i potasu, podobnej do spotykanej w żuźlach, dodając do roztworu bezpośrednio przeznaczonego do fotometrowania dodatkowo różne ilości benzoesanu amonowego. Wyniki pomiarów zestawiono w tabelicy 20.

Tab. 20 Wpływ nadmiaru benzoesanu amonowego na oznaczenie sodu i potasu na fotometrze płomieniowym

Nr pr.	Składnik	Dojano g	Oznaczono %	Nadmiar nadanego roztworu benzo. amonow. al.
1	Na ₂ O	1,50	1,53	10
		1,50	1,48	20
		1,50	1,54	30
2	H ₂ O	3,00	2,96	10
		3,00	3,04	20
		3,00	3,02	30
3	K ₂ O	1,50	1,46	10
		1,50	1,55	20
		1,50	1,54	30
4	K ₂ O	3,00	2,97	10
		3,00	2,96	20
		3,00	3,05	30

4.2.7. Przebadanie na próbkach syntetycznych zastosowanie benzooesanu amonowego i kompleksometrii

W celu zorientowania się w bezpośrednich korzyściach, które mogą wypłynąć ze stosowania benzooesanu amonowego w praktyce analitycznej przygotowano próbki syntetyczne o składzie chemicznym podobnym do rud żelaza, żużli, dolomitów, kamieni wapiennych i niektórych materiałów ogniotrwałych. We wszystkich przypadkach strącono benzooesany żelaza i glinu w sposób poprzednio omówiony i oznaczone te składniki jednocześnie obok siebie kompleksometrycznie. W przesączu po benzooesanach oznaczone kompleksometrycznie wapń i sumę wapnia, magnezu i manganu oraz mangan metodą przez miareczkowanie arseninem sodowym, zaś sód i potas na fotometrycznym płomieniu. Tablica 21 ilustruje otrzymane wyniki analiz. We wszystkich przykładach strącenie benzooesanów wykonano tylko jeden raz.

W celu zorientowania się w skróceniu czasu trwania analiz przygotowano kilka serii próbek po 10 razy każdą i oznaczone w nich żelazo, glin, mangan, wapń, magnez, sód i potas tj. 7 składników w każdej próbce, czyli w sumie 70 oznaczeń.

Badania wykazały, że jeden pracownik potrafi wykonać tę ilość oznaczeń w ciągu 4 do 6,5 godzin. Daje to obraz możliwości znacznego zwiększenia przepustowości laboratorium dla tego typu analiz, zwiększenia wydajności pracy i operatywności laboratorium bez zwiększenia liczby załogi.

4.2.8. Oznaczenie wapnia i magnezu w materiałach typu mineralnego o dużej zawartości manganu /pow. 5 %/

Przebadano możliwość oznaczania wapnia i magnezu w materiałach zawierających duże ilości manganu, do których należą przede

Tab. 21 Ilościowe oznaczenie niektórych składników w próbkach syntetycznych odpowiadających swoim składem różnym materiałom hutniczym

Nr pr.		Zawartość składnika w %								Skład w przy- bliż. odpowiada materiałom
		Fe	Mn	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	
1.	dołano	50,00	-	2,50	10,00	0,50	-	-	-	spisek sarkotopl.
	oznaczone	49,22	-	2,46	10,07	0,47	-	-	-	
2.	dołano	1,00	1,50	12,00	41,00	7,50	-	-	-	żużel v. piecowy
	oznaczone	1,02	1,48	11,93	41,11	7,57	-	-	-	
3.	dołano	25,00	-	14,00	1,00	1,50	0,50	0,50	-	ruda syderytowa
	oznaczone	25,06	-	14,09	0,97	1,46	0,53	0,54	-	
4.	dołano	2,50	-	1,20	32,00	14,50	-	-	-	kamień dolomit.
	oznaczone	2,52	-	1,23	32,09	14,41	-	-	-	
5.	dołano	15,00	-	26,00	6,50	3,00	1,00	2,00	-	popiół z koksu
	oznaczone	15,06	-	25,91	6,55	2,97	0,97	2,06	-	
6.	dołano	12,00	5,00	2,50	34,00	10,00	-	-	1,00	żużel marten.
	oznaczone	12,05	5,04	2,53	34,08	9,92	-	-	-	
7.	dołano	0,80	12,00	9,00	35,00	3,00	-	-	-	żużel z produk. żelazo-manganu
	oznaczone	0,79	12,07	8,96	34,91	3,04	-	-	-	
8.	dołano	3,00	0,50	2,50	2,50	62,00	-	-	20,00	cegła chromitowa
	oznaczone	-	-	-	2,46	62,15	-	-	-	

wszystkim rudy manganowe i żuźle pochodzące z produkcji żelazomanganu i surowki zwierciadlistej. Rudy manganowe zawierają od ok. 35 - 55 % Mn oraz od 0,1 % do kilku procent CaO i MgO; wysokomanganowe rudy zawierają kilka dziesiątych lub nawet setnych części procent CaO i MgO.

W rudach manganowych występuje również od ok. 0,1 do ponad 1 % BaO, Fe i Al w granicach kilku procent, tytan do ok. 0,25 %, a chrom w niektórych gatunkach do 0,50 %.

W żuźlach pochodzących z produkcji żelazomanganu wielkopiecowego mangan występuje w granicach od ok. 7 % do 12 %, CaO do ok. 35 %, MgO do 9,0 %, Al_2O_3 do 10 %, TiO_2 do 0,70 %, FeO do 2,00 %.

W przypadku zastosowania do analizy tych materiałów metody benzooesanowej do oddzielenia Fe, Cr, Al i Ti, cały mangan pozostaje w przesączu razem z Ca i Mg.

W próbkach o mniej zawartości manganu np. dla 1 % i względnie dużej zawartości CaO i MgO - /powyżej 0,50 %/, albo też w przypadku zawartości większych ilości manganu /do ok. 15 %/ ale bardzo dużych ilości wapnia /kilkadziesiąt procent/ i magnezu /pow. 5 %/ można oznaczyć kompleksometrycznie Ca oraz sumę Ca, Mg i Mn, a następnie po oddzielnym oznaczeniu manganu odjąć tę wartość od sumy tych trzech składników.

Taki tok postępowania nie jest do przyjęcia dla materiałów o takiej proporcji składników Mn : Ca + Mg jaki spotyka się w przypadku rud manganowych, dlatego też dla takich materiałów opracowano inną drogę postępowania. Postanowiono mianowicie usunąć Mn z roztworu przez ekstrakcję dwuetylodwutlenokarbaninianem sodowym po uprzednim uszczerbieniu benzoocianów - Fe Al /Cr i Ti/.

Według wyczerpujących badań Bode'ego ^{93-95/} odczynnik ten pozwala na wyekstrahowanie z roztworów w zakresie pH od 4 - 11 kilkunastu pierwiastków.

W przedziale pH od 4 - 9 ekstrahuje się tylko Fe^{3+} / In^{3+} , Mn^{3+} , Sb^{3+} i Te^{4+} .

Dwuetyledwutiokarbaninian sodowy jest związkiem wyjątkowo niestrawnym przy niskich wartościach pH i tak przy pH 4,0 jego połowiczny okres rozpadu wynosi 30 sekund, przy pH 5,0 wynosi 51 minut, a przy pH 9,0 już 35 dni.

Dla ekstrakcji Mn wybrano więc zakres pH od 6,5 - 7,5, co zapewnia dobrą trwałość odczynnika oraz pozwala na szybkie utlenienie Mn^{2+} Mn^{3+} z powietrzem podczas ekstrakcyjnego wytrząsania.

Jako rozpuszczalnik do ekstrakcji wybrano chloroform. W przesączu po ekstrakcji oznacza się kompleksometrycznie Ca wobec fluoreksonu i tymoflataleiny, oraz Mg wobec czerni eriochronowej miareczkując przy użyciu mikrobiurety 0,01 lub 0,005 M roztworem EDTA.

Dokładność kompleksometrycznego miareczkowania bardzo małych zawartości Ca i Mg przy pomocy bardzo rozcieńczonych roztworów udało się znacznie podnieść dzięki celowemu wprowadzeniu do próbki, przed każdym miareczkowaniem, pewnej ściśle określonej ilości mililitrów roztworu zawierającego tylko Ca i Mg. Po miareczkowaniu Ca i sumy Ca + Mg miareczkuje się oddzielnie próbkę ślepą, do której dodano również w tych samych warunkach co w próbce badanej tę samą ilość roztworu zawierającego tylko Ca i Mg, a następnie odejmuje tę wartość od wyników miareczkowania badanej próbki. Zabieg ten pozwala na daleko idące usunięcie subiektywnego błędu

miaraczkowania związanego ze zmianą barwy użytych metaloindikato-
rów.

W celu ustalenia ilości dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego
potrzebnej do usunięcia z próbki określonej ilości manganu, prze-
prowadzono doświadczenia na próbkach syntetycznych.

Do 100 ml takiej próbki umieszczonej w rozdzielaczu zawiera-
jącej 0,0480 g Mn wprowadzono 25 ml chloroformu i 0,2 g dwuetylo-
dwtiokarbaminianu sodowego.

Ekstrakcję prowadzono przez ok. 30 sekund, a następnie fazę orga-
niczną wpuszczono do zlewki, zaś pozostałość w rozdzielaczu prze-
plukano dwukrotnie chloroformem używając porcje po 10 ml i każdo-
razowo wpuszczano fazę organiczną do tej samej zlewki. Potem
powtórzono ekstrakcję manganu jeszcze trzykrotnie, dodając do roz-
tworu próbki każdorazowo po 10 ml chloroformu, 0,2 g dwuetylodwu-
tiokarbaminianu i płuczając każdorazowo dwukrotnie porcjami po 10 ml
chloroformu. Ekstrakty organiczne i przechodzące z przepłukiwania
ilości chloroformu zbierano każdorazowo do oddzielnych zlewek
/razem 4 zlewki/.

Zawartość zlewek odparowano do sucha /usunięcie chloroformu/
a następnie, po rozpuszczeniu pozostałości w kwasie solnym, wydzie-
lono mangan z roztworu słabo amoniakalnego w postaci fosforano
amonowomanganowego, a po odsączeniu osadu wyprażonego do $Mn_2P_2O_7$
i wyliczono zawartość Mn.

Z analogicznej próbki syntetycznej wyekstrahowano mangan
w ten sposób, że do próbki w rozdzielaczu dodano 50 ml chloroformu
oraz jednorazową porcję 0,8 dwuetylodwtiokarbaminianu sodowego.
Ciemnobrązową warstwę ekstrakcyjną, oraz chloroform pochodzący

z przepłukiwaniami /2 razy po 10 ml/ umieszczono w słowce, a następnie podobnie jak poprzednio oznaczono mangan. Tablica 22 podaje otrzymane wyniki pomiarów.

Tab. 22 Ustalenie dodatku dwuetylodwutiotkarbaminianu sodu w zależności od zawartości manganu

Mangan dod. w g	Nr próbki	Ilość ekstr. /liczba/	Dwuetylo- dwutiot. w g	Chlo- roform w ml	Mn w fazie organ.	Całkowita ilość Mn w g
0.0480 /48.0 mg/	I	1	0,2	45	0.0151	0.0495 /49,5 mg/
		2	0,2	30	0.0158	
		3	0,2	30	0.0146	
		4	0,2	30	0.0040	
0.0480	II	1	0,8	70	0.0491	0.0491 /49,1 mg/

Z otrzymanych wartości wynika, że 0,8 g dwuetylodwutiotkarbaminianu sodowego wystarcza do całkowitego usunięcia 0,04800 Mn przy czym dwuetylodwutiotkarbaminian można wprowadzić w jednorazowej porcji.

Ponieważ odczynnik ten jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, dogodniej jest użyć go w roztworze o znanym stężeniu. Ekstrakcja przebiega bardzo szybko, a całkowite usunięcie manganu tą drogą trwa zaledwie kilka minut.

Celem zorientowania się w przydatności takiego postępowania w połączeniu z kompleksometrycznym oznaczaniem Ca i Mg, przygotowano dwie serie próbek syntetycznych z których jedną reprezentowały próbki o następującym składzie:

0.001 g MgO; 0.005 CaO; 0,12 g Mn; 0.005 g Fe oraz 0.0075 g Al_2O_3 . Próbki drugiej serii nie zawierały Fe, Al i Mn.

Podane tutaj zawartości odpowiadają składowi rud wysokomanganowych przy odważce próbki równej 0,25 g.

W pierwszej serii prób stracono benzoosanen amonowy jedno-
razowo Al i Fe, z drugą serią prób postępowano identycznie z tym,
że wydzielenie osadów oczywiście nie nastąpiło, a przesącz po
benzoosanach zabrano w kolbie miarowej na 250 ml.

Po uzupełnieniu przesączu wodą do kreski odebrano każdora-
zowo po 100 ml do rozdzielacza celem ekstrakcyjnego usunięcia
manganu. Po ekstrakcji próbkę wprowadzono do kolbek stożkowych
na 750 ml i oznaczono kompleksometrycznie Ca i Mg. Wyniki oznaczeń
przedstawia tabela 23.

Tab. 23 Dokładność oznaczenia CaO, MgO po ekstrakcji manganu

Serial	Nr	pr.	Dodano CaO mg	Znaleziono CaO mg	Dodano MgO mg	Znaleziono MgO mg	Uwagi
I	1	5,0	4,9	1,0	0,95	iz oddziel. Fe i Al ben- zoos. amonow Mn przez ekstrakcje	
	2	5,0	5,1	1,0	1,00		
	3	5,0	5,0		1,05		
II	1	5,0	4,9	1,0	1,0	bez dodatku Fe Al i Mn	
	2	5,0	4,9	1,0	1,05		
	3	5,0	5,1	1,0	1,05		

Na podstawie wartości podanych w tabelicy widać, że otrzy-
mane wyniki analiz są bardzo dokładne.

Rudy manganowe zawierają zawsze większą lub mniejszą ilość
baru /od ok. 0,1 % do kilku procent/, ale techniczne potrzeby nie
zawsze wymagają jego oznaczenia. Dlatego też w celu uniknięcia
niepotrzebnego oddzielenia tego składnika w toku analizy, przebadano
możliwość maskowania baru podczas kompleksometrycznego oznaczenia

nia Ca i Mg. Jako odczynnik do maskowania wybrano dwuchromian potasu.

Celem sprawdzenia metody przygotowano roztwory wzorcowe zawierające w 100 ml próbki 2,5 mg CaO i 0,5 MgO oraz 0,52 mg i 3,75 mg BaO. Miareczkowano roztworom 0,01 EDTA dodając różne ilości 5 % roztworu $K_2Cr_2O_7$.

Tablica 24 ilustruje otrzymane wyniki.

Tab. 24 Ustalenie dodatku dwuchromianu potasu w zależności od zawartości baru w próbce

Nr pr.	! Dodano ! ! CaO	! Znaleziono ! ! CaO mg	! Dodano ! ! MgO mg	! Znaleziono ! ! MgO mg	! Dodano ! ! BaO mg	! Dodano 5 % ! roztw. $K_2Cr_2O_7$! w ml
1.	2,5	2,54	0,5	0,503	nie dod.	-
2.	2,5	2,54	0,5	0,490	nie dod.	-
3.	2,5	2,49	0,5	0,490	nie dod.	-
4.	2,5	2,49	0,5	0,785	0,625	nie dodano
5.	2,5	2,60	0,5	0,715	0,625	-
6.	2,5	2,54	0,5	0,540	0,625	1,0
7.	2,5	2,49	0,5	0,502	0,625	2,0
8.	2,5	2,50	0,5	1,39	3,75	nie dodano
9.	2,5	2,48	0,5	0,543	3,75	2,0
10.	2,5	2,48	0,5	0,504	3,75	3,0
11.	2,5	2,54	0,5	0,495	3,75	5,0

Zakładając, że w praktyce wzięto by analityczną odważkę próbki równą 0,2500 g /celowo mała ze względu konieczność ekstrakcji dużych ilości manganu/ podany powyżej układ odpowiadałby wtedy próbce o zawartości 0,20 % MgO 1,00 CaO oraz 0,25 i 1,50 BaO.

Wartości polane w tablicy 24 wskazują jednocześnie, że maskowanie dużych ilości baru jest możliwe. Widac również, że bar w podanych w doświadczeniu ilościach nie wpływa zupełnie na wynik

oznaczenia wapnia, dlatego też podczas miareczkowania wapnia zbędny jest dodatek roztworu dwuchromianu potasu. Fakt ten ma bardzo korzystne następstwa, albowiem żółte zabarwienie wywołane dodatkiem kilku ml 5 % roztworu dwuchromianu potasu utrudniałoby w dużym stopniu miareczkowanie wapnia wobec fluoreksonu wzgl. mureksydu. To samo żółte zabarwienie w przypadku miareczkowania sumy Ca i Mg wobec czerni eriochromowej zupełnie nie przeszkadza, gdyż przejście barwy wskaźnika z koloru czerwonego w zielony jest wyjątkowo wyraźne i ostre.

Dodając więc w praktyce 3 ml 5 % roztworu dwuchromianu potasu do próbki przed miareczkowaniem, to wtedy, stosując odważki próbki 0,25 g /eventualnie przy większych odważkach próbki odebrać ilości roztworu równe takiej odważce/ można skutecznie zamaskować do 1,50 % FeO . Zabieg ten jest uniwersalny i da się zastosować do różnych materiałów hutniczych w których zachodzi konieczność oznaczenia CaO i MgO w obecności Fe .

4.2.9. Oznaczenie małych zawartości wapnia i magnezu w materiałach typu mineralnego o dużej zawartości żelaza /rudy/

W wielu gatunkach rud żelaza zawartości CaO i MgO leży poniżej 0,50 %. W takich przypadkach jest bardzo korzystnie, gdy przed przeprowadzenie strącania przy pomocy benzoosanu amonowego oddzielić główną ilość żelaza przy pomocy ekstrakcji.

Ekstrakcja żelaza w postaci chlorku jest znana od dawna /np. ekstrakcja eterem^{96/}, ostatnio temu zagadnieniu poświęcili obszerną pracę Banksaan i Specker^{97/}.

Autorzy ci omawiają zdolności ekstrakcyjne szeregu ketonów, eterów i estrów oraz omawiają wpływ podstawowych parametrów jak

kwasowość, temperatura itp. na wydajność ekstrakcji.

Do celów niniejszej pracy wybrano do ekstrakcji octan -
n-butyłowy a to ze względu na swoją dostępność. Największą wydaj-
ność ekstrakcyjną dla chlorku żelazowego wykazuje octan n-butyłowy
w 8 M kwasie solnym 97%.

Zachowanie się żelaza w takim środowisku sprawdzono na
roztworach syntetycznych, przygotowując próbki zawierające 500 mg
Fe /50 %/ w postaci chlorku. Próbki następnie odparowano do sucha,
dodano 8 ml 8 M kwasu solnego oraz 1 ml kwasu azotowego /1 : 1/
i nie gotując, rozpuszczono osad. Roztwór próbki przeniesiono do
rozdzielacza w którym ekstrahowano żelazo przy pomocy 15 ml octanu-
n-butyłowego.

Po dwukrotnej ekstrakcji oznaczono we wszystkich próbkach
w fazie wodnej pozostałość żelaza; maksymalnie wynosiła ona 5 mg.
Badania więc wykazały, że ekstrakcja w ten sposób przeprowadzona
jest dla celów wstępnego oddzielenia żelaza bardzo skuteczna, dla-
tego też w następnej części prób przeprowadzono już badania nad
dokładnością kompleksometrycznego oznaczania wapnia i magnezu
w próbkach po wstępnej ekstrakcyjnej oddzieleniu żelaza octanem-
n-butyłowym, usunięciu glinu, tytanu /resztek żelaza/ przez strą-
cenie benzoesanem amonowym, a manganu przez ekstrakcję dwutylo-
dwutiskarbaminianem sodowym do chloroformu.

Próbki syntetyczne posiadały następujący skład: 700 i 500 mg
Fe /50 % i 70 %/, 10 mg Al /1,00 %/, 5 mg Na /0,50 %/, 1 mg Ti
/0,10 %/ oraz 1,50 mg CaO /0,15 %/ i 1,0 mg /0,10 %/ MgO.

Tok postępowania analitycznego był następujący: próbki odparowano do sucha, a następnie zadano 8 ml 8 n kwasu solnego i 2 ml kwasu azotu /1 : 1/ i ogrzewano w celu rozpuszczenia osadu. Następnie wyekstrahowano żelazo octanem-n-butylovym, a po zetraniu fazy wodnej w zlewce strączano /po odparowaniu organicznego odczypanika/, Al, Ti i resztki Fe benzoesanem azotowym, zbierając przesącz do kolby miarowej na 250 ml. Z kolby miarowej odebrano po 100 ml próbki do rozdzielaczy celem ekstrakcyjnego usunięcia manganu dwutylodiwęglarbaminianem sodowym. W próbkach pozbawionych i mangan oznaczono Ca i sumę Ca i Mg kompleksometrycznie.

Tablica 25 podaje otrzymane wyniki pomiarów.

Z otrzymanych wyników wypływa wniosek, że dokładność oznaczenia tą metodą jest wyższa aniżeli, jak to wiadomo z praktyki, metodami klasycznymi przy użyciu amoniaku do usunięcia III-ciej grupy.

Na szczególnie podkreślenie zasługuje fakt, że przy użyciu metody ekstrakcyjnej w połączeniu z benzoesanem azotowym i kompleksometrycznym miareczkowaniem można zwiększyć dokładność oznaczania małych ilości wapnia i magnezu przez zwiększenie odważek próbek nawet do kilku gramów.

Zabieg ten jest nie do pomyślenia przy użyciu amoniaku do wydzielenia wodorotlenków, gdyż np. w przypadku rudy zawierającego ponad 90 % tlenków żelaza a tylko 0,10 % CaO i 0,10 % MgO wydzielenie tych składników z ogólnej masy wodorotlenku jest więcej niż problematyczne.

Tab. 25 Dokładność oznaczenia wapnia i magnezu po ekstrakcyjnym usunięciu manganu i żelaza

Se-Nr ria/pr.	CaO				MgO				Uwagi	
	dodano		znaleziono		dodano		znaleziono			
	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%		
I	1	1,50	0,15	1,6	0,16	1,0	0,10	1,00	0,10	bez dodatk.
	2	1,50	0,15	1,5	0,15	1,0	0,10	0,90	0,09	innych skł
	2	1,50	0,15	1,6	0,16	1,0	0,10	0,95	0,095	Próbki zaw
	3	1,50	0,15	1,4	0,14	1,0	0,10	1,05	0,105	700mg/70% Fe
	4	1,50	0,15	1,5	0,15	1,0	0,10	1,10	0,11	5mg/0,50% Mn, 1,0 mg/ 0,10% Ti
II	1	1,50	0,15	1,6	0,16	1,0	0,10	1,10	0,11	bez dod.
	2	1,50	0,15	1,5	0,15	1,0	0,10	1,05	0,105	innych skł
	3	1,50	0,15	1,5	0,15	1,0	0,10	1,00	0,10	Próbki zaw.
	4	1,50	0,15	1,4	0,14	1,0	0,10	0,95	0,095	500 mg /50% Fe,
	5	1,50	0,15	1,6	0,16	1,0	0,10	0,95	0,095	5 mg 10,50% Mn 1,0 mg 20,10% Ti

4.2.10. Sprawdzenie opracowanych metod na wzorcach analitycznych

Opracowane na próbkach syntetycznych metody sprawdzone na próbkach naturalnych analizując różne wzorce analityczne. Tablica 26 podaje otrzymane wyniki.

Tab. 26. Sprawdzenie dokładności opracowanych metod analitycznych na naturalnych wzorcach analitycznych

Nazwa wzorca	% Fe		% Al ₂ O ₃		% MnO		% CaO		% MgO		Uwagi
	wg. atestu	oznaczn.	wg. atestu	oznaczn.	wg. atestu	oznaczn.	wg. atestu	oznaczn.	wg. atestu	oznaczn.	
Wzorzec 241 ZBR spiek sanotopl.	49,92	49,80	3,07	2,99	0,39	0,35	9,54	9,60	0,35	0,39	Mo wg Switha po bezwoszar.
Wzorzec rudy syderyt. INZ.-Gliwice	24,43	24,50	14,55	14,48	-	-	0,99	1,05	1,45	1,49	
Żużel w.piac. z rudy Pokój	1,02	1,05	12,30	12,23	1,52	1,55	41,20	41,31	7,63	7,69	
Dolomit surowy Kuta Pokój	2,62	2,66	1,12	1,07	-	-	32,40	32,51	14,26	14,40	
Cegła magnezyt. Kuta Pokój	1,63	1,66	1,82	1,88	-	-	2,20	2,24	87,65	87,50	
Cegła chromog. Kuta Pokój	-	-	-	-	-	-	2,20	2,26	62,06	62,80	ok. 30% Cr ₂ O ₃
SCS Nr 174/L Kwas. żużel fosf.	-	-	1,72	1,74	5,11	5,24	44,83	44,50	7,13	7,58	12,30 P ₂ O ₅ 11,20 V ₂ O ₅ 0,70 TiO ₂
SCS Nr 175/1 ruda żelaza	66,15	-	1,10	-	-	-	0,26	0,265	1,49	1,45	żelazo usun. przez ekstr.
SCS Nr 176 ruda mangan.	1,31	1,38	1,21	1,17	51,3	-	0,78	0,80	0,70	0,72	Mn usun. przez ekstr.

5.

ZASTOSOWANIE BENZOESANU AMONOWEGO
I KOMPLEKSYMETRII DO ANALIZY STALI

/oznaczenie glinu w stali/

5.1. Charakterystyka klasycznych metod oznaczania glinu w stali

5.1.1. Ogólna charakterystyka

Włączając analizę stali w zakres badań objętych tytułem niniejszej pracy kierowano się wyłącznie problemem chemicznego oznaczania glinu w stalach zwykłych i stopowych, zwracając równocześnie uwagę na możliwość oznaczania tego składnika w żelazostopach oraz w materiałach hutniczych typu mineralnego o bardziej skomplikowanym składzie chemicznym /np. chromomagnezyty, żużle specjalne itp./.

Uwagę poświęcono tutaj wyłącznie materiałom o zawartości Al powyżej 0,1 % dla których stosowanie metod fotometrycznych jest w miarę wzrostu Al w próbce coraz bardziej ryzykowne. Stosowane bowiem w codziennej praktyce odczyniki przy fotometrycznym oznaczeniu Al tj. eriochromocyjanina wagi. aluminox ^{98, 99/} posiadają bardzo silne własne zabarwienie, co w połączeniu z ich dużą czułością sprawia, że w praktyce musi się stosować kiewety o bardzo małej grubości warstwy absorbcyjnej/0,5 do 1,0 cm/ oraz bardzo duże rozcieńczenia roztworów badanych /nawet przy zawartości Al do 0,1 %/. Zmniejszenie odważki próbki jest również ograniczone chociażby przez dokładność ważenia i jednorodność próbki.

Z praktyki zna się przykłady, gdzie np. dla materiałów typu mineralnego o zawartości ok. 5,00 % Al stosuje się odważki 0,5000 g próbki; a po rozpuszczeniu materiału oraz rozcieńczeniu roztworu próbki w kolbie miarowej do 500 ml, odbiera się 1 ml, przenosi go do kolby miarowej na 200 ml w której następuje ostateczne barwienie glinu. Takie postępowanie w przypadku drogich stali wysokostopowych zawierających nieraz powyżej 10 % Al, byłoby nie do pomyślenia ze

względnie na problematyczną dokładność oznaczania.

5.1.2. Charakterystyka niektórych metod oznaczania glinu w stali

Analiza chemiczna stali stopowych na zawartość Al jest zagadnieniem trudnym, a przede wszystkim bardzo czasochłonnym^{45, 100, 101, 102/} w szczególności w przypadku stali zawierających duże ilości Cr /powyżej 20 %/, Ti, Mn, V, Mo, Co, Ni i innych. Związane to jest z brakiem dostatecznie specyficznego odczynnika na glin.

Klasycznymi metodami analitycznymi analizę wykonuje się w czasie od kilkunastu do kilkudziesięciu godzin, co często nie pozwala na wykorzystanie wyniku na czas w ruchu ciągłym, gdzie znajomość zawartości glinu może mieć poważne znaczenie. I tak np. bieżąca znajomość zawartości glinu w stalach pozwala na właściwe jej zakwalifikowanie, a znajomość zawartości glinu / Al_2O_3 / w żużlu wielkopiecowym między innymi pozwala ocenić jego zdolność do odsiarczania surówki, a możliwie jak najwcześniejsza znajomość zawartości tlenku glinu w niektórych materiałach ogniotrwałych, pozwala na wyciągnięcie zauszemu wniosków co do ich jakości jeszcze przed ich bezpośrednim zastosowaniem.

Wydzielenie glinu z roztworu próbki wymaga długich i specjalnych zabiegów. Najbardziej skuteczną metodą i zarazem w pewnym sensie uniwersalną jest metoda oddzielenia na drodze elektrolizy z katodą rtęciową^{103-105/}.

Elektrolizer do tego celu przeznaczony skonstruował Melaven^{106/} a różne formy prowadzenia samej elektrolizy podaje obszernie między innymi Lingane^{107/}. Elektroliza z katodą rtęciową pozwala wprawdzie oddzielić Al od Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Sn, Mn, Mo, Cd i inne,

pozostawia jednak w roztworze wraz z glinami: Ti, P, Sr, V, a w przypadku prób typu mineralnego również Ca, Mg /Ba, Sr/. Ostateczne oznaczenie glinu wymaga więc w dalszym ciągu rozdzielania od pozostałych w roztworze składników, w szczególności tytanu, który wydziela się wraz z glinem również np. w metodach 8-hydroksychinolinowej, fosforanej i wodorotlenkowej.

Do stosunkowo najszybszych i zarazem najdokładniejszych metod oznaczania Al w stalach stopowych należą metody oparte o pośrednie wydzielenie glinu w postaci kriolitu $/Na_3AlF_6/$ i wagowym zakończeniem pomiaru ^{108-110/}, albo miareczkowo z fluorkiem sodowym z wykorzystaniem reakcji powstania kriolitu i potencjometrycznym zakończeniem pomiaru ^{111/}. Czas oznaczania glinu wynosi w tych przypadkach od 2,5 - 8 godz. dla stali o prostszym składzie chemicznym, dla prób typu mineralnego, z powodu obecności Ca i Mg, metody te nie wykazują specjalnych zalet.

Największą niewątpliwie perspektywę rokuje metody oparte o kompleksometryczne miareczkowanie. Już obecnie znanych jest znaczna ilość metod nadających się do oznaczania glinu. Jednak najczęściej ograniczają się one do miareczkowania samego tylko glinu, już uprzednio wydzielonego na drodze klasycznej z mieszaniny składników ^{67-76/}.

Zasadniczy zwrot w kierunku znacznego przyspieszenia i ułatwienia oznaczania glinu w materiałach typu mineralnego nastąpił w zasadzie dopiero po ukazaniu się kilku publikacji Sajo ^{56,87, 112,113/} umożliwiających oznaczanie glinu metodą kompleksometryczną. Według Sajo obecne w badanym roztworze jony metali, poza metalami alkalicznymi i ziem alkalicznych, kompleksuje się w roztworze słabo

kwarcem za pomocą EDTA i odmiareczkuje nadmiar tego odczynnika roztworem octanu cynku wobec benzsydny. Następnie do badanego roztworu dodaje się określoną objętość nasyconego roztworu fluoru sodowego, który wchodzi w reakcję z gliną tworząc trudno rozpuszczalny kriolit, uwalniając równocześnie równoważną ilość glinu ilość EDTA. Uwolniony EDTA odmiareczkuje się znanym roztworem octanu cynku wobec benzsydny jako wskaźnika.

Celem usunięcia wpływu tytanu podwyższającego wynik oznaczenia glinu Sajo proponuje wydzielenie tego pierwiastka w postaci fosforanu^{86/}. Zabieg ten jednak, jak to stwierdzono w praktyce, nie daje zadowalających wyników, szczególnie w przypadku próbek przeprowadzonych do roztworu bez uprzedniego stopienia w wodorotlenkach alkaliów^{89,90/} /patrz rozdział 4.2.5./.

Metoda ta poza tym wymaga w przypadku materiałów z dużą zawartością np. chromu /chromity/ lub Mn /rudy manganowe/ poważnej modyfikacji. Poza tym nie nadaje się również do bezpośredniego oznaczania glinu w stali.

5.2. Część doświadczalna

5.2.1. Plan pracy

Dla zbadania możliwości wykorzystania benzoesanu azotowego i kompleksometrii do oznaczania glinu w stali opracowano następujący plan pracy:

- a/ przebadanie warunków strącania benzoesanu glinu w obecności kwasu tioglikolowego z uwzględnieniem ewentualnego współstrącania się składników towarzyszących, takich jak: Cr, Cu, Ti, V, Mo, Co, Ni, Mn.

- b/ przebadanie możliwości wykorzystania kompleksometrycznej metody oznaczania glinu w osadzie benzoosanu glinu również w obecności niektórych składników towarzyszących.
- c/ przebadanie na wzorcach analitycznych o znanym składzie chemicznym przydatność wypracowanych metod analitycznych z punktu widzenia dokładności wyników i czasu trwania analizy.
- d/ statystyczne opracowanie niektórych wyników pomiarów oznaczania glinu w stali.

5.2.2. Warunki strącania glinu benzoosanem amonowym w obecności kwasu tioglikolowego w obecności i nieobecności innych składników

Do strącenia benzoosanu glinu zastosowano metodę opisaną w rozdziale 4.2.2. z tym, że uzupełniono ją o kwas tioglikolowy, którego dodaje się do próbki w ilości 5 ml /90 %/ w miejscu po dodaniu chlorku amonowego i kwasu octowego lodowatego.

5.2.2.1. Strącanie w nieobecności składników obcych

W pierwszej kolejności przebadano strącanie się samego glinu w nieobecności innych składników.

Tablica 27 podaje wyniki uzyskane w jednej serii pomiarów. Wydzielony benzoosan glinu po odsączeniu i przemyciu wysuszone, wyprażone i oznaczone Al wagowo w postaci Al_2O_3 . Jak widać z otrzymanych wyników, glin wydzielił się w obu wariantach strącenia tj. na gorąco i po 5 minutowym gotowaniu, ilościowo. Dalsze badania wykazały, że strącanie jest już ilościowe począwszy od pH 2,0, natomiast przy pH powyżej 5,0 wydziela się częściowo wodorotlenek glinu /patrz również rozdział 4.2.2., tablica 10/.

Tab. 27 Ilościowe strącanie się glinu benzoesanem amonowym w obecności kwasu tioglikolowego

Nr próbek	Dodano glinu		Oznaczono glin w %	
	mg	%	B	A
1	2,0	0,20	0,21	0,22
2	5,0	0,50	0,52	0,49
3	20,0	2,00	2,03	2,02
4	50,0	5,00	4,97	5,03

A - Po strąceniu benzoesanu glinu próbki gotowane przez 5 minut.

B - Glin strącony z wrzącego roztworu a następnie pozostawiono przez 5 - 10 minut w temperaturze ok. 40°C.

5.2.2.2. Wpływ składników towarzyszących na strącenie glinu benzoesanem amonowym

W innej serii analitycznej, złożonej z próbek zawierających 5 mg /0,50 %/, 20 mg /2,00 %/ i 50 mg /5,00 %/ Al, utracono glin w obecności 30 mg Ni /3 %/, 30 mg Co /3 %/, 60 mg Ni /6 %/, 30 mg V /3 %/, 10 mg Cu /1 %/ i 80 mg Mn /8 %/. W osadzie benzoesanów oznaczono glin oraz zanieczyszczenia. Tablica 28 podaje wyniki oznaczeń. Jak widać z otrzymanych wartości, tylko w próbkach zawierających V i Cu otrzymano zawyżone zawartości Al.

Analogicznie postąpiono w serii analitycznej złożonej z próbek syntetycznych o zawartości 0,50 % Al /5 mg/ i 5,00 % /50 mg/ Al w obecności 90 % /900 mg/, 60 % Fe /600 mg/, oraz 30 % Fe /300 mg/ oraz oddzielnie, przy tej samej stopniowanej zawartości glinu, w obecności 6 % Cr /60 mg/, 15 % Cr /150 mg/ i 30 % Cr /300 mg/. Do próbek zawierających chrom dodano ponadto związkujące się ilości kwasu tioglikolowego /20 oraz 30 ml/, gdyż w przypadku chromu wykorzystuje się również poza redukcją fakt powstawania

Tab.28 Współstrącanie się innych składników z benzoesanem glinu w obecności kwasu tlenoglikolowego

Al dodano	Zawartość innych składników w próbce							
	nie	Mo	Co	Ni	V	Cu	Mn	
	dodano	3%	3%	6%	3%	1%	8%	
		30,0mg	30,0mg	60,0 mg	30,0 mg	10,0 mg	80,0 mg	
		1	2	3	4	5	6	7
0,50 % /5,0 mg/	Al oznaczono	0,52	0,51	0,48	0,51	1,43	0,65	0,48
	Zawart. składnik. drugich w osadzie	-	-	-	-	1,00 % V 10,0 mg/	0,20 % Cu 2,0 mg/	-
2,00 % /20,0 mg/	Al oznaczono	1,98	2,02	2,03	1,98	3,22	-	2,03
	Zawart. składnik. drugich w osadzie	-	-	-	Ni ślady	1,30 % V 13,0 mg/	-	-
5,00 % /50,0 mg/	Al oznaczono	5,04	5,01	4,99	5,03	6,10	5,64	5,04
	Zawart. składnik. drugich w osadzie	-	-	-	Ni ślady	1,03 % V 10,3 mg/	0,92 % Cu 9,2 mg/	Mn ślady

trwałego kompleksu z kwasem tioglikolowym.

Otrzymane w tej serii pomiarów wyniki ilustrują tablice 29 i 30.

Z tablicy 29 wynika, że współwytrącanie żelaza nie jest zbyt duże i zależy bardziej od ilości wytrąconego osadu glinu aniżeli od zawartości Fe w próbce. Takie ilości Fe w osadzie zupełnie nie przeszkadzają w późniejszym kompleksometrycznym oznaczeniu Al.

Tab. 29 Współstrącanie się żelaza z benzoianem glinu w obecności kwasu tioglikolowego

Seria	Al dodano	Fe dodano	Fe w osadzie	Nr próbki
I	0,50 % /5,0 mg/	90 %	0,51 % /5,1 mg/	1
		60 %	0,35 % /3,5 mg/	2
		30 %	0,21 % /2,1 mg/	3
II	5,00 % /50,0 mg/	90 %	1,15 % /11,5 mg/	1
		60 %	0,95 % /9,5 mg/	2
		30 %	0,80 % /8,0 mg/	3

Tab. 30 Współstrącanie się chromu z benzoosanem glinu w obecności kwasu tioglikolowego

Serin	Al dodano	Cr dodano	Cr w osadzie			Nr próbki
			A	B	C	
I	0,50 % /5,0 mg/	6,0 % /60,0 mg/	0,60 % /6,0 mg/	-	-	1
		15,0 % /150,0 mg/	1,20 % /12,0 mg/	0,45 % /4,5 mg/	0,30 % /3,0 mg/	2
		30,0 % /300 mg/	1,23 % /12,3 mg/	0,80 % /8,0 mg/	0,30 % /3,0 mg/	3
II	5,00 % /50,0 mg/	6,0 % /60,0 mg/	1,67 % /16,7 mg/	-	-	1
		15,0 % /150 mg/	3,28 % /32,8 mg/	0,60 % /6,0 mg/	0,45 % /4,5 mg/	2
		30,0 % /300 mg/	6,18 % /61,8 mg/	0,95 % /9,5 mg/	0,40 % /4,0 mg/	3

A: Benzoosan glinu strącono w obecności 5 ml 90 % kwasu tioglikolowego a następnie gotowano przez 5 minut.

B: Benzoosan glinu strącono jak pod "A" ale w obecności 20 ml kwasu tioglikolowego

C: Benzoosan glinu strącono jak pod "A" ale w obecności 30 ml kwasu tioglikolowego.

Jeżeli chodzi o chrom /Tablica 30/, to największą jego zawartość w osadzie znajdujemy w próbkach o 5 % Al w obecności 15 % oraz 30 % Cr. Jeżeli jednak do próbek o większej zawartości Cr, tj. 15 i 30 % dodać większe ilości niż 5 ml kwasu tioglikolowego tj. 20 /variant B/ wzgl. 30 ml /variant C/, to wtedy do osadu benzoosanów przechodzą najwyżej kilka mg chromu.

5.2.3. Zbadanie możliwości wykorzystania kompleksometrycznej metody oznaczania glinu w osadzie benzoosanu glinu

Dalsze badania prowadzono w kierunku ustalenia wpływu występujących w osadzie benzoosan glinu "zanieczyszczeń" na kompleksometryczne oznaczanie glinu.

Do kompleksometrycznego oznaczania glinu wykorzystano kompleksometryczną metodę z fluorkiem sodowym opisaną w rozdziale 4.2.4. bez uprzedniego odmiareczkowania żelaza.

Do serii prób syntetycznych o zawartości 5 mg /0,50 %/, 20 mg /2,00 %/ i 50 mg /5,00 %/ Al wprowadzono oddzielnie 30mg /3,0 %/ Mo, 30mg /3 %/ Co, 30mg /3 %/ Ni, 30mg /3 %/ V oraz 10 mg /1 %/ Cu. W ten sposób w przygotowanych próbkach oznaczono bezpośrednio kompleksometrycznie glin.

Chociaż, jak to wynikało z poprzednich doświadczeń /tablica 28/, z benzoosanem glinu wydzielają się częściowo tylko V i Cu /wyłączając tytan i chrom o których mowa będzie później/ postanowiono na wszelki wypadek przebadać wpływ pozostałych pierwiastków na kompleksometryczne oznaczanie glinu.

Dozatek tych metali do próbek celowo znacznie zwiększono, by umożliwić lepsze poznanie ich wpływu na oznaczenie.

Tablica 31 podaje wyniki pomiarów.

Tab. 31 Wpływ obecności innych składników na kompleksometryczne miareczkowanie glinu

Al dodano	Oznaczone Al w obecności innych składników							Próbka Seria
	nie dodano	Mo 3 %	Co 3 %	Mn 3 %	V 3 %	Cu 1 %		
	1	2	3	4	5	6		
0,50 % /5,0 mg/	0,48 %	miareczk. nie możliwe	0,51 %	0,49 %	0,51 %	0,48 %	I	
2,00 % /20,0 mg/	1,98 %		1,96 %	1,98 %	2,01 %	1,98 %	II	
5,00 % /50,0 mg/	4,97 %		5,01 %	5,03 %	4,98 %	4,97 %	III	

Podczas przeprowadzonych doświadczeń zauważono, że tylko Mo przeszkadza w miareczkowaniu, obecność innych składników nie wpływa na jakość wyników ani też nie utrudniała miareczkowania. W obecności Mo miareczkowanie kompleksometryczne było prawie niemożliwe z powodu poważnych trudności w ustalaniu końcowego punktu miareczkowania.

W praktyce obecność Mo w próbce nie stanowi problemu dla oznaczenia glinu, gdyż nie wydziela się on wraz z benzoesanem glinu.

Z dotychczas omówionych doświadczeń wynika, że tylko chrom stanowi może zasadniczą przeszkodę w dokładnym kompleksometrycznym oznaczeniu glinu w osadzie benzoesanu glinu.

W próbkach o dużej zawartości glinu i chromu /5 % Al i 30 % Cr/ względnie duże ilości chromu przechodzą do osadu.

Przy kompleksometrycznym oznaczaniu glinu należy się więc liczyć z powstaniem zielono-fioletowego kompleksu chromu z wersenianem, które to zabarwienie może utrudnić względnie nawet uniemożliwić ustalenie końcowego punktu miareczkowania.

Z tego względu oznaczone kompleksometrycznie gliny w serii próbek /bez uprzedniego utracenia benzoesanów/ zawierających 2,0 % Al oraz wrażliwe zawartości chromu, a mianowicie od 1 % do 6 %. Otrzymane wyniki ilustruje tablica 32.

Okazało się, że zabarwienie roztworu wywołane wpływem obecności do 3,0 % /30 mg/ Cr nie miało żadnego ujemnego wpływu na wynik miareczkowania. w Obecności 4 % Cr uchwycenia końcowego punktu miareczkowania było trudniejsze, w obecności 5 % Cr nie, zaś obecności 6 % Cr miareczkowania było niemożliwe.

Możliwość miareczkowania glinu w obecności nawet 3 % Cr zawiązuje się zastosowaniu oranżu krylenolowego jako wskaźnika, który w punkcie miareczkowania daje ostre przejście z barwy żółto-pomarańczowej, w czerwono-fioletową.

Przy użyciu benzydyny jako wskaźnika górna granica zawartości chromu w roztworze miareczkowanym, przy której jeszcze możliwe jest względnie dokładne miareczkowanie wynosiła ok. 10 mg /1 %/ chromu.

Na podstawie poprzednio omawianych wyników, biorąc pod uwagę zawartość chromu w osadzie benzoesanu glinu, wynika, że możliwe jest bardzo dobre określenie zawartości glinu w próbkach zawierających nawet 30 % Cr.

Tab. 32 Wpływ obecności chromu na kompleksometryczne miareczkowanie glinu

Próbka nr	Al dodano	Cr dodano	Al oznaczono	Uwagi
1	2,00 % /20,0 mg/	1,00 % /10 mg/	1,97	miareczkuje się bardzo dobrze
2	2,00 % /20,0 mg/	2,00 % /20 mg/	1,98	"
3	2,00 % /20,0 mg/	3,00 % /30 mg/	2,03	"
4	2,00 % /20,0 mg/	4,00 % /40 mg/	1,96	miareczkuje się trudno
5	2,00 % /20,0 mg/	5,00 % /50 mg/	-	miareczkuje się ale
6	2,00 % /20,0 mg/	6,00 % /60,0 mg/	-	nie da się miareczkować

Na osobną uwagę zasługuje zagadnienie usunięcia wpływu Ti na kompleksometryczne oznaczanie glinu. Jak już zaznaczono, Ti wydziela się ilościowo wraz z glinem w procesie strącania benzoosanem amonowym. Wykonując z kolei normalne kompleksometryczne oznaczenie glinu /po rozpuszczeniu osadu/ oznacza się w zasadzie sumę Al + Ti o ile tytan nie zostanie zamaskowany.

Przeprowadzone i opisane poprzednio badania nad zagadnieniem maskowania Ti /rozdział 4.2.5./ doprowadziły do zastosowania nadtlenku wodorowego jako odczynnika maskującego tytan. Dodając 1 ml 1 % roztworu H_2O_2 do roztworu próbki, można skutecznie zamaskować 5 mg Ti /0,50 %/.

Celem praktycznego sprawdzenia metody benzoosanowej w połączeniu z kompleksometrycznym miareczkowaniem do oznaczenia glinu w materiałach hutniczych wzięto do pomocy szereg naturalnych wzorców analitycznych.

Po rozpuszczeniu próbki wocroca /po ewentualnym uprzednim usunięciu SiO_2 / strącono benzoosan glinu w obecności kwasu tioglikolowego. Osad po odsączeniu i przemyciu rozpuszczono w kwasie solnym /1 : 2/ a następnie oznaczono glin kompleksometrycznie. Otrzymane wyniki zestawiono w tabelicy 33.

Tab. 33 Wyniki oznaczenia glinu w różnych materiałach metodą benzoesanową w połączeniu z kompleksometrią

Nazwa wzorca	Zawartość Al/Al ₂ O ₃ /x ₁ w % wg atestu	Zawartość oznaczono	Ważniejsze składniki towarzyszące
Pr.nr 241 Aglomerat- ZBR	3,07	3,02	49,92% Fe; 9,54% CaO; 0,53% MgO
Prób B.C.S. Nr 174/1 Zasadowy żużel fosforowy	1,72	1,74	112,30% P ₂ O ₅ ; 44,83% CaO; 1,20% V ₂ O ₅ ; 0,70% TiO ₂ ; 0,26% Cr ₂ O ₃
Prób.B.C.S. Nr 175/1 Ruda żelaza	1,10	1,06	66,1% Fe; 0,28% CaO; 1,49% MgO; 10,15% TiO ₂
Pr.Nr 78 stal DAMW-NRD	0,77	0,74	16,97 % Cr
Prób.nr 38 RMJ Stal IW2 Gliwice	0,85	0,86	1,59 % Ca, 0,19 % Mo
Wzorzec Stali H.Pokój	5,60	5,63	122,97% Cr; 0,98% Ni; 0,70% Co
FeSi 75 DAMW-NRD	1,36	1,38	180,0% Si; 0,13% Ti
FeSi 45 DAMW-NRD	0,84	0,86	45,40 % Si

x/ Dla próbek metalicznych podano zawartość Al, a dla próbek typu mineralnego podano zawartości Al₂O₃.

5.2.4. Statystyczne opracowanie niektórych wyników pomiarów oznaczania glinu w stali

Metodę kompleksometrycznego oznaczania glinu w stali sprawdzono statystycznie 129, 130, 131/ na przykładzie dwóch próbek stali stopowej ze zróżnicowaną zawartością glinu.

1. Wzorzec stali - "Kantal"

Zawartość głównych Cr = 22,96 %
składników towarzyszących: Ni = 0,98 %
Co = 0,70 %

Pojedyncze wyniki oznaczenia glinu jednej serii pomiarów /5 oznaczeń/ przedstawiają się następująco:

<u>Al</u>	<u>d</u>	<u>d²</u>	<u>10⁶ x d²</u>
5,60 %	+ 0,018	0,000324	324
5,55 %	- 0,048	0,002304	2304
5,63 %	+ 0,032	0,001024	1024
5,55 %	- 0,048	0,002304	2304
5,63 %	+ 0,032	0,001024	1024
<u>Σ 27,96 %</u>		<u>Σ 0,006980</u>	<u>Σ 6980</u>

Stąd charakterystyczne wielkości statystyczne wynoszą:

Srednia arytmetyczna:

$$\bar{x} = \frac{27,96}{5} = 5,593 \%$$

Odczylenie standardowe pojedynczego oznaczenia:

$$s = \sqrt{\frac{d^2}{n-1}} ; \quad s = \sqrt{\frac{10^6 \times 6980}{4}} = 0,042 \%$$

Srednie odchylenie standartowe:

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{d^2}{n/n-1}}; \quad \bar{s} = \sqrt{\frac{10^{-6} \times 6980}{20}} = 0,018 \%$$

Prawdopodobne odchylenie standartowe pojedynczego oznaczenia:

/dla poziomu ufności 95 % i ∞ ilości pomiarów/

$$s = 1,960 \times \bar{s}; \quad s = 1,960 \times 0,018 = 0,035 \%$$

Prawdopodobne średnie odchylenie standartowe:

$$\bar{S} = 1,960 \times \bar{s}; \quad \bar{S} = 1,960 \times 0,018 = 0,035 \%$$

Stąd zawartość prawdziwa glinu: $Al_{\bar{s}} = 5,598 \pm 0,018 \%$

$Al_{\bar{S}} = 5,598 \pm 0,035 \%$

II. Próbkę stali 38HMJ - wzorzec analityczny IN2.

Zawartość głównych składników towarzyszących:

Cr - 1,59 % Cu - 0,07 %

Ni - 0,10 % Mo - 0,19 %

Pojedyncze wyniki oznaczenia glinu jednej serii pomiarów

/5 oznaczeń/ przedstawiają się następująco:

$\frac{Al}{\%}$	$\frac{d}{\%}$	$\frac{d^2}{\%}$	$\frac{10^6 \times d^2}{\%}$
0,83 %	- 0,018	0,000324	324
0,86 %	+ 0,012	0,000144	144
0,84 %	- 0,008	0,000064	64
0,86 %	+ 0,012	0,000144	144
0,85 %	+ 0,002	0,000004	4
Σ 4,24 %		Σ 0,000680	Σ 680

Stąd charakterystyczne wielkości statystyczne wynoszą:

Średnia arytmetyczna:

$$\bar{x} = \frac{4,24}{5} = 0,848 \%$$

Odchylenie standardowe pojedynczego oznaczenia:

$$s = \sqrt{\frac{d^2}{n-1}} ; \quad s = \sqrt{\frac{10^{-6} \times 680}{4}} = 0,013 \%$$

Średnie odchylenie standardowe:

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{d^2}{n/n-1}} ; \quad \bar{s} = \sqrt{\frac{10^{-6} \times 680}{20}} = 0,0058 \%$$

Prawdopodobne odchylenie standardowe pojedynczego oznaczenia:

/dla poziomu ufności 95 % i ∞ ilości pomiarów/

$$s = 1,960 \times s ; \quad s = 1,960 \times 0,013 = 0,025 \%$$

Prawdopodobne średnie odchylenie standardowe:

$$\bar{s} = 1,960 \times \bar{s} ; \quad \bar{s} = 1,960 \times 0,0058 = 0,0113 \%$$

Stąd zawartość prawdziwa glinu: $Al_{\bar{s}} = 0,848 \pm 0,0058 \%$

$$Al_{\underline{s}} = 0,848 \pm 0,0113 \%$$

6.

ZASTOSOWANIE BENZOESANU AMONOWEGO
I KOMPLEKSOMETRII DO ANALIZY ŻELAZOSTOPÓW
/żelazomanganu/

6.1. Charakterystyka klasycznych metod oznaczania manganu w żelazomanganie

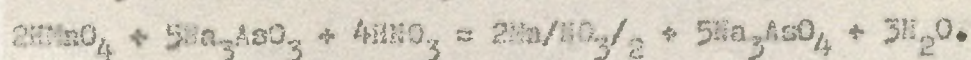
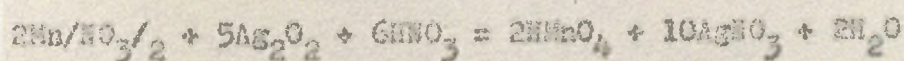
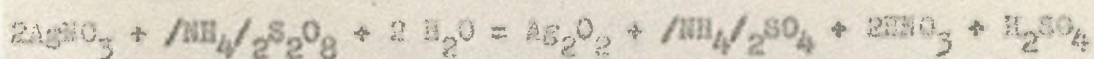
Analiza chemiczna żelazostopów ogranicza się zazwyczaj do oznaczania przede wszystkim głównego składnika stopowego i najwyżej kilku składników towarzyszących jak: C, Si, Al /w żelazokrzemie/, P i ewentualnie S. Dla oznaczenia podstawowego składnika żelazostopów udało się na przestrzeni wielu lat opracować wiele bardzo dokładnych i stosunkowo szybkich metod chemicznych i fizykochemicznych, które jednak mają swoje wady.

W nawiązaniu do tematu niniejszej pracy omówi się przykładowo analizę chemiczną żelazomanganu na zawartość podstawowego składnika tego żelazostopu - manganu - występującego w nim w zakresie od 60 - 90 %.

6.1.1. Omówienie niektórych metod oznaczania manganu w żelazomanganie

Mangan należy do jednego z najczęściej oznaczanych składników w analizie metalurgicznej w ogóle, a stosowane jeszcze obecnie powszechnie metody sięgają ponad pół wieku. Do jednej z najbardziej znanych należy metoda opracowana przez Smith'a ^{114/}, a ulepszona później przez Kasnlara ^{115/} oraz Lille i Rudat'sa ^{116/} polegająca na utlenianiu zawartego w próbce manganu do kwasu naimanganowego nadtlenodwusiarczanem amonowym /Na, K/ w obecności jonu srebra, a następnie na oksydymetrycznym pomiarze ilości manganu przez miareczkowanie mianowanym roztworem arsenianu sodowego.

Chemizm metody przedstawiają następujące reakcje:



Liczne prace wykazały jednak ^{117, 118/}, że reakcje nie przebiegają stechiometrycznie, dlatego też w praktyce zachodzi konieczność posługiwania się wzorcami, co prowadzi do dodatkowych błędów.

Metoda wg Smith'a nadeje się według własnej praktyki do względnie dokładnego oznaczania manganu najwyżej do 15 %.

Powszechnie znana metoda Volharda ^{119/} - uproszczona przez Wolff'a ^{120/} - nadaje się przede wszystkim do oznaczania wysokich zawartości manganu w solachostopach manganu. Metoda ta polega na wydzieleniu z roztworu próbki żelaza /Cr, Co, Al/ przy pomocy ZnO w postaci wodorotlenku. Mangan /II/ pozostający w roztworze miareczkuje się manganometrycznie mianowanym /empirycznie/ roztworem KMnO_4 ; powstały w reakcji wolny kwas wiąże obecny w nadmiarze ZnO.

Podobnie jak przy metodzie Smith'a, reakcja chemiczna, o którą opiera się metoda Volharda, nie przebiega stechiometrycznie, co w praktyce sprawdza się do konieczności wyznaczania miana na drodze empirycznej co z kolei prowadzi do powstania różnych błędów.

Za najdokładniejszą metodę oznaczania manganu uchodzi metoda znana pod nazwą metody bizmutynianowej opracowanej przez Blum'a ^{121/} a polegająca na oksydometrycznym oznaczeniu manganu uprzednio utlenionego do HMnO_4 bizmutynianem miedziowym. Wadą tej metody są niektóre trudności związane z ilościowym utlenieniem $\text{Mn}/\text{II}/$ do $\text{Mn}/\text{VII}/$.

Walters i Kalthoff ^{122/} wykazali, że reakcja:

$$4\text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 15 \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons 5[\text{Mn}/\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/3]^{3-} + 4\text{H}_2\text{O}$$

prowadzi do powstania stabilnego, trwałego kompleksu Mn^{3+} z jodem pirofosforanowym i że reakcja przebiega stechiometrycznie. Fakt ten wykorzystali Lingane i Karplus ^{123/} do opracowania potencjometrycznej metody oznaczania manganu. Metoda ta, przede wszystkim dla jej stechiometrycznego przebiegu, rokuje się dużą przyszłością i wiele instytutów studiuje obecnie jej przydatność ^{124/}. Przede wszystkim bada się wpływ niektórych czynników ubocznych jak np. tlenu z powietrza ^{125, 126/}, względnie niektórych składników towarzyszących, przede wszystkim chromu, oraz sposobów przygotowania roztworu pirofosforanu. Tymi ostatnimi czynnikami zajmowało się również laboratorium Huty Pokój przy wzajemnej współpracy z Zakładem Chemii Analitycznej Instytutu Miar i Badań Materiałów Niemieckiej Republiki Demokratycznej.

Ostatnio pojawiają się też próby oznaczania manganu w żelazomanganie metodami kompleksometrycznymi. Np. Flaszka i Puschel ^{127/} maskują żelazo po redukcji kwasem askorbinowym przy pomocy dodatku KCN a następnie miareczkują Mn^{2+} roztworem EDTA. Technicznie lepiej opracował swoją metodę Sajo ^{128/}, który w roztworze próbki przy $\text{pH} = 2$ odmiareczkuje przy pomocy EDTA żelazo wobec kwasu sulfosalicylowego, a następnie podnosząc pH roztworu do wartości 6 - 7 odmiareczkuje mangan. Ale i te metody, chociaż samo miareczkowanie manganu z roztworem EDTA przebiega ilościowo, są dosyć kłopotliwe i jak dotąd, nie zdobyły sobie jeszcze w zakładach hutniczych prawo obywatelstwa.

Trudności w bardzo dokładnym oznaczeniu manganu w materiałach hutniczych z ilustruje następujący przykład: Są to wyniki oznaczania manganu w żużlu pochodzący z produkcji żelazomanganu w Hucie Pokój, którego analizę wykonano w kilku zakładach:

Zakład	I.	-	12,95 % Mn
Zakład	II.	-	13,89 % Mn
Zakład	III.	-	12,31 % Mn
Zakład	IV.	-	13,64 % Mn
Zakład	V.	-	12,84 % Mn

Różnica między wynikami skrajnymi wynosi 1,80 % Mn, tymczasem w poszczególnych zakładach maksymalne różnice między pojedynczymi oznaczeniami tej próbki nie przekraczały 0,40 % Mn.

6.2. Część doświadczalna

Analityczną przydatność benzoesanu amonowego w połączeniu z kompleksometrią dla żelazostopów przebadano na przykładzie żelazomanganu.

6.2.1. Plan pracy

Dla zbadania możliwości wykorzystania benzoesanu amonowego i kompleksometrii do oznaczania manganu w żelazomanganie opracowano następujący plan pracy:

a/ przebadanie na przykładzie żelazomanganu możliwości oddzielenia Fe, Cr, Ti i Al od manganu metodą benzoesanową,

b/ przebadanie możliwości kompleksometrycznego oznaczania manganu w przesączu po benzoesanach przy zastosowaniu KCN do maskowania ewentualnie obecnego w przesączu Cu, Co, Ni,

c/ przebadanie na wzorcu analitycznym żelazomanganu o atestowanej zawartości manganu przydatności wypracowanej metody analitycznej z punktu widzenia dokładności wyników i czasu trwania analizy.

6.2.2. Sprawdzenie metody benzoesanowej i kompleksometrycznej oznaczenia manganu w próbkach syntetycznych żelazomanganu

Przy pomocy benzoesanu amonu postanowiono strącić z roztworu próbki Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , stanowiących razem ok. 25 % próbki w przypadku żelazomanganu wielkopiecowego /średnio 65 % Mn/, a ok. 16 % w żelazomanganie z pieców elektrycznych /do 80 % Mn/. W przesączu po benzoesanach postanowiono kompleksometrycznie oznaczyć mangan miareczkując 0,05 m roztworem EDTA /1 ml tego roztworu = 0,0027465 g Mn/ wobec czerni eriochrozowej jako wskaźnika w środowisku o pH ok. 9,5 i w obecności chlorowodoru hydroksyloaminowego zapobiegającego utlenieniu się manganu tlenem z powietrza. Pewne ilości Cu /0,20 %/ oraz Ni /Co/ /0,1 %/ maskuje się przez dodanie do roztworu miareczkowanego cyjanku potasu.

Celem sprawdzenia metody przygotowano 6 wersji prób o następującym składzie:

1 pr. 65,00 % Mn

2 pr. 65,00 % Mn; 20,00 % Fe; 5,00 % Al

3 pr. 65,00 % Mn; 20,00 % Fe; 5,00 % Al

4 pr. 80,00 % Mn

5 pr. 80,00 % Mn; 5,00 % Al; 10,00 % Fe

6 pr. 80,00 % Mn; 5,00 % Al; 10,00 % Fe

Pozostałych składników dodano uwzględniając 0,5000 g odważkę próbki.

Próbki nr 1 i 4 umieszczono w kolbkach miarowych na 500 ml i uzupełniono wodą do kreski /bez benzoesanu amonowego/.

W próbkach 2 i 5 przeprowadzono strącanie benzoesanów /Fe, Al/ jedn. a w próbkach nr 3 i 6 strącono benzoesany /Fe, Al/ dwukrotnie, przesącze każdej próbki zbierano do kolbek miarowych na 500 ml i uzupełniono wodą do kreski.

Bezpośrednio do miareczkowania Mn wzięto po 200 ml /0,2000 g/ roztworu próbki. Tablica 34 ilustruje otrzymane wyniki oznaczeń.

Tab. 34 Kompleksometryczne oznaczenie manganu w przesączu po strąceniu benzoesanów glinu i żelaza /próbki syntetyczne/

Nr	Mn %		% Fe	% Al	Uwagi
pr.	do	oznaczenia	w	próbkach	
1.	65,00	64,85	bez	bez	bez dodatku benzoesanu amonowego
	65,00	65,05	bez	bez	
2.	65,00	64,70	20,00	5,00	benzoesany /Fe-Al/ strącano jeden raz
	65,00	64,65	20,00	5,00	
3.	65,00	64,95	20,00	5,00	benzoesany /Fe-Al/ strącano dwukrotnie
	65,00	65,10	20,00	5,00	
4.	80,00	80,10	bez	bez	bez dodatku benzoesanu amonowego
	80,00	79,95	bez	bez	
5.	80,00	79,80	10,00	5,00	benzoesany /Fe-Al/ strącano jeden raz
	80,00	80,15	10,00	5,00	
6.	80,00	80,20	10,00	5,00	benzoesany /Fe-Al/ strącano dwukrotnie
	80,00	80,05	10,00	5,00	

Jak wynika z otrzymanych pomiarów, uzyskane wartości zawartości manganu w poszczególnych próbkach w stosunku do ilości teoretycznych są bardzo dobre, zupełnie dobre wyniki uzyskano również w tych próbkach /2 i 5/ w których oddzielenie Fe i Al od manganu przeprowadzono przez jednorazowe strącanie benzoesanów.

6.2.3. Sprawdzenie metody oznaczania manganu na wzorcu analitycznym

Następnie powtórzono oznaczenie Mn na niemieckim /NRD/ wzorcu analitycznym. Skład atestowy wzorca był następujący:

Analysen - Testprobe Nr FeMn3

Mn = 80,50 %

Si = 1,10 %

Cr = 0,73 %

C = 1,31 %

P = 0,25 %

S = 0,001 %

0,5 g wzorca rozpuszczono w kwasie solnym i utleniono małą ilością kwasu azotowego. Następnie strącono benzoesanowy Fe, Cr, Ti, Al z tym, że w dwóch próbkach strącenie powtórzono.

Przesączkę zbierano w kolbie miarowej na 500 ml, zaś do zmierzczenia wzięto każdorazowo po 200 ml /0,2000 g/ roztworu próbki. Otrzymane z jednej serii pomiarów wyniki ilustruje tabela 8 39.

Tab. 35 Sprawdzenie metody kompleksometrycznego oznaczania manganu na wzorcu żelazomanganu

lp oznaczenia	Zawartość Mn w % wg atestu	Mn % oznaczono	Uwagi
1	80,50	80,33	strącenie benzoesanu
2	80,50	80,18	przepr. pojedyn.
3	80,50	80,33	dwukrotnie strącenie
4	80,50	80,55	benzoesanów

Jak widać z otrzymanych wyników uzyskane wartości są bardzo dobre nawet po tylko jednorazowym strąceniu benzoesanów.

Czas trwania oznaczenia /z pojedynczej próbki/ nie przekracza 60 minut, przy czym wszystkie analityczne czynności są proste a samo miareczkowanie jest w bardzo łatwe. Pod względem czasu trwania oznaczenie konkuruje z podanym postępowaniem może jedynie metoda potencjometryczna /czas oznaczenia od 30 - 40 minut/.

7.

DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych w ramach pracy badań można dla poszczególnych analizowanych materiałów wysunąć następujące wnioski:

7.1. Wnioski z wyników badań nad zastosowaniem benzoosanu amonowego i kompleksometrii w analizie materiałów typu mineralnego

1. Benzoosany glinu, żelaza i chromu /tytanu/ strącają się ilościowo w dość szerokim zakresie pH.
2. Otrzymane osady sączy się jako gruboziarniste o wiele lepiej i szybciej aniżeli strącone wodorotlenki. Zachowanie przy strącaniu wartości pH od 3,5 - 4,0 daje najlepiej sączące się osady.
3. Prawidłowo strącone benzoosany adsorbują w minimalnym stopniu jony wapnia, magnezu, sodu, potasu oraz manganu. Pojedyncze strącanie jest dla potrzeb analizy ruchowej całkowicie wystarczające.
4. Ze strąconych benzoosanów można w prosty sposób oznaczyć kompleksometrycznie żelazo i glin jednocześnie obok siebie, nawet w obecności dość dużych ilości tytanu i chromu.
5. W przesączu po benzoosanach można również oznaczyć wapń i magnez kompleksometrycznie, mangan metodą arseninową, oraz sód i potas na fotometrze płomieniowym bez przeprowadzenia dodatkowego rozdzielania.
6. Metodą benzoosanową można łatwo, szybko i skutecznie oddzielić żelazo, chrom, glin i tytan, przeszkadzające w kompleksometrycznym oznaczeniu wapnia i magnezu w takich materia-

łach jak magnezytowe i chromitowe materiały ogniotrwałe, spieki samotopliwe, żuźle itp. tj. w materiałach, w których maskowanie tych przeszkadzających jonów jest w praktyce problematyczne lub praktycznie niemożliwe /np. chromu/. Dokonanie tego rozdziału trwa zaledwie do 30 minut.

7. Stosując ekstrahyjne, wstępne, usunięcie żelaza jeszcze przed strącaniem benzoosanów można bardzo dokładnie oznaczyć nawet bardzo małe ilości /0,1 %/ wapnia i magnezu w rudach żelaza. Postępując się metodą benzoosanową i ekstrakcją można nawet zwiększyć odważkę próbki do kilku gramów, co było bezcelowe w metodzie wodorotlenkowej.
8. Usuając przez ekstrakcję wstępnie mangan /z dwuetylodwutio-karbaminianem sodowym/ oraz Cr, Fe i Ti benzoosanem amonowym można bardzo dokładnie oznaczyć kompleksometrycznie wapń i magnez rzędu 0,10 % w materiałach zawierających bardzo duże ilości manganu jak np. w rudach manganowych.
9. Kompleksometryczne oznaczanie wapnia i magnezu odbywać się może w obecności baru, którego zawartość rzędu 1,5 % może być skutecznie maskowana dwuchromianem potasowym.
10. Ponieważ zawartość krzemionki nie przeszkadza w wydzieleniu benzoosanów oraz w dalszej kompleksometrycznej analizie, uprzednie usuwanie krzemionki jest najczęściej zbyteczne. Ma to podstawowe znaczenie dla skrócenia czasu analizy.

7.2. Wnioski z wyników badań nad zastosowaniem benzoosanu
anonowego i kompleksometrii do oznaczania glinu w stali

Analizę stali rozpracowano pod kątem widzenia kompleksometrycznego oznaczania glinu. Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

1. Wydzielenie benzoosanu glinu w obecności kwasu tioglikolowego jest w opisanym warunkach ilościowe.
2. Z ewentualnie towarzyszących składników wydzielają się jedynie w nieznacznych ilościach Fe, Cr, Cu i V, natomiast Ti wydziela się ilościowo.
3. Ze współwydzielających się częściowo składników, tylko chrom wymaga większej uwagi.
Jeżeli roztwór próbki, przeznaczony do kompleksometrycznego miareczkowania glinu nie zawiera więcej niż 30 mg Cr /3 % Cr/ oznaczenie przebiega bez zakłóceń. Przez prawidłowe ostrączenie benzoosanu glinu z próbki o zawart. nawet 30 % Cr w obecności odpowiedniej ilości kwasu tioglikolowego uzyskuje się osad zawierający znacznie mniej niż 30 mg Cr /najwyżej około 5 mg/.
4. Wydzielający się wraz z glinem ilościowo tytan maskuje się skutecznie przy pomocy nadtlenu wodoru.
5. Zastosowanie metody benzoosanowej w połączeniu z kompleksometrią pozwala na szybkie i dokładne oznaczenie glinu rzędu od 0,1 do kilkunastu procent w stalach nawet w obecności Cr, Ni, Ti, V, Mo, Cu, Mn, Si, Co występujących w ilościach charakterystycznych dla stali stopowych i wysokostopowych.

6. Tok postępowania analitycznego nie jest skomplikowany i składa się z trzech zasadniczych etapów:

- a/ roztwarzanie próbek
- b/ strącanie benzoesanów
- c/ kompleksometryczne oznaczenie glinu

Czas trwania dwóch ostatnich operacji wynosi maksymalnie 90 minut.

7.3. Wnioski z wyników badań nad zastosowaniem benzoesanu azonowego i kompleksometrii do analizy telasostopów na przykładzie telasomanganu

1. Metodę benzoesanową w połączeniu z kompleksometrycznym miareczkowaniem można wykorzystać do bardzo dokładnego oznaczenia manganu w telasomanganie.
2. Główne składniki towarzyszące próbki jak Fe, Al, Ti, Cr usuwa się przez strącanie benzoesanem azonowym. Obecne przy miareczkowaniu Mn małe ilości Co, Cu i Ni maskuje się cyjankiem potasowym.
3. Metoda benzoesanowa jest w zasadzie równie szybka jak metoda potencjometryczna, natomiast jest znacznie prostsza w postępowaniu.
4. Przewiduje się możliwość wykorzystania metody benzoesanowej do oddzielenia Fe, Al, Cr, Ti od niklu w przypadku analizy telasomniku na zawartość niklu /kompleksometrycznie/.

7.4. Charakterystyka dokładności i czasu trwania analizy

O przydatności każdej metody w analizie technicznej decydują w ostatecznym rachunku dwa parametry: dokładność i czas.

7.4.1. Ogólna charakterystyka dokładności opracowanych metod

Jeżeli chodzi o zagadnienie dokładności i precyzji oznaczeń to wyniki otrzymane metodą benzoosanową w połączeniu z kompleksometrią /por. wyników zestawionych w poszczególnych tablicach/ są najzupełniej wystarczające dla analizy technicznej i nie ustępują wymogom stawianym metodom klasycznym przeznaczonym nawet do analizy rozjemczaj. Poniższa tablica 36 zestawiona według: Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, tom 4 - Schiedsanalysen - wydany przez Komisję Analityczną Stowarzyszenia Niemieckich Hutników w 1955 r. w Dusseldorfie ^{102/}, podaje dopuszczalne różnice między wynikami w jednej serii pomiarów dla różnych materiałów.

Tab. 36 Dopuszczalne różnice między wynikami oznaczeń w zależności od zawartości oznaczanego składnika.

Materiał	Oznaczenie	Zależność	Zawartość %	Dopuszczalne różn. %
Rudy i żuźle	Fe	$/0,10+0,0015 \times \% \text{ Fe} / \%$	0,5	0,101
			10	0,115
			70	0,205
	Mn	$/0,10+0,004 \times \% \text{ Mn} / \%$	0,5	0,102
			10	0,14
			50	0,30
CaO	$/0,20+0,002 \times \% \text{ CaO} / \%$	70	0,38	
		30	0,26	
		40	0,28	
Materiały ogniotworne	Al ₂ O ₃	$/0,10+0,008 \times \% \text{ Al}_2\text{O}_3 / \%$	50	0,30
			20	0,26
			25	0,30
Stal	Al	$/0,004+0,04 \times \% \text{ Al} / \%$	0,05	0,006
			0,5	0,024
			1	0,044
Żelazoszopy	Mn	$/0,20+0,004 \times \% \text{ Mn} / \%$	1	0,204
			12	0,248
			50	0,40
			80	0,52

7.4.2. Charakterystyka czasu wykonania oznaczanych oznaczeń

Zastosowanie benzoesanów umożliwia znaczne skrócenie czasu trwania analiz. Niektóre wyniki chronometryczne przedstawiono w tabeli 37. Otrzymane wartości czasu porównano z niektórymi danymi z literatury 45, 101/.

Tab. 37 Porównanie czasów trwania niektórych oznaczeń metodami klasycznymi oraz po zastosowaniu benzoesanu amonowego i kompleksometrii

Material badany	Według metod klasycznych	Z zastosowaniem benzoesanu amonowego i kompleksometrii	Dotyczy oznaczeń
Rudy, żużle, topniki	ok. 55-70 godz.	3,5 - 5,0	Fe, Al, Mn, Ca, Mg
materiały magnetyzowe	70 godz.	3,0 - 4,0	
materiały chromitowe	60 godz.	3,5 - 5,0	
" " - osrebrki	ok 48 godz.	4,0 - 6,0	Na, K
stal	6-12 godz. /czas po roztworzeniu próbki/	do 90 minut /czas po roztworzeniu próbki/	Al
teluronangan	ok. 3 godz.	do 60 minut	Mn

8.

SCHEMATY ANALITYCZNE

8.1. Schemat 1 Zastosowanie bezwocianu amonowego i kompleksometrii do analizy materiałów typu mineralnego

Przeprowadzenie próbki do roztw. przez:
a/roztw. próbki w kwasach z klasycznym usuw. SiO₂
albo b/alkaliczn. stopienie /bez usuw. SiO₂/
" c/mokre stopienie w miesz. H₂SO₄+H₂F₂
" d/roztw. w H₂SO₄ + /COOH/₂+H₂F₂/ dla rud mang./

Ozn. i Fe, Al, Mn, Ca, Mg, Na i K w materiałach magnezytowych, kwap. i dolomitowych, w żużlach marten. i w piecowych

Stracenie bezwocianów roztw. próbki doprowadzić do pH 3,5 - 4,5, dod. 2g NH₄Cl, 3 ml CH₃COOH, skoryg. pH, dodać nasyconego bezwoc. amon. zagotować i sączyć

Ozn. bezwocianów zawiera: Fe, Al, /Ti, Cr/ rozpuścić w HCl /1+2/, i roztw. zebrać w kolbie miarow.

Ozn. Fe i Al w obec. Ti i Cr < 10 ng, w części roztw. zmierz. Fe kompleks. przy pH = 2,0. Dodać nadmiar EDTA + H₂O₂ i oznacz. Al przez odwrócić miareczk. roztw., ZnCl₂ /wobec oranżu kahl.

Ozn. Fe i Al /w nieobec. Cr/ w cz. roztw. ozn. Fe kompl. z EDTA i kw. sulfosalicylowego, dać nadmiar EDTA, podnieść pH do 6,0 i odmier. nadmiar EDTA roztw. FeCl₃

Ozn. Ca i Mg < 0,50 % w rudach żelaza

Przesącz zebrać w kolbie miarowej zawiera: Mn, Ca, Mg, Na i K

Ozn. Mn część przesączu odpar. z H₂SO₄, dodać H₂O, HNO₃, AgNO₃ i /NH₄/₂S₂O₈ + HNaO₄ miar. arsenianem sodowym

Ozn. Ca część przesączu dopr. przy pom. NaOH do pH 12-13 i miareczkować z EDTA wobec mureksydu

Ozn. Mg część przes. dopr. do pH 9,5 - 10 miareczk. z EDTA Mn, Mg, Ca, wobec czerni orlicz. z wyniku odjąć wart. dla Ca i Mn

Ozn. K i Na część przes. przygotować do ozn. tych składników na fotometrycz. płomieniowym

Ozn. Ca i Mg < 0,50 % w rudach żelaza

Ekstrakcja Fe - usunięcie gł. części Fe przez ekstr. solana w 8 z HCl octanem n-butylowym, wyd. ok. 99,5 %

Stracenie bezwocianów: roztw. pr. po ekstr. doprowadz. do pH 3,5 - 4,5, dod. 2g NH₄Cl, 3 ml CH₃COOH, skoryg. pH, dodać nasyconego roztw. bezwoc. amon. zagotować i sączyć

Ozn. bezwocianów, zawier. /Fe resztki/ Al /Ti i Cr/ może być wykorzystany do ozn. Al

Ozn. Ca i Mg < 0,50 % w rudach manganu

Ozn. bezwocianów, zawier. Fe i Al /Ti, Cr/ może być wykorzyst. po rozp. w HCl /1+2/ do ozn. Fe i Al

Przesącz zebrać w kolbie miarowej zawiera: Ca, Mg /Mn/

Ekstrakcja Mn - usunięcie z roztw. Mn przez ekstr. z dwustyldwutiotkarbanianem sodowym przy pH 6,5 - 7,5 do chloroformu

Ozn. Ca - do części roztw. dodać znany ilość Ca, dopr. roztw. do pH 12 i miareczk. wobec mureks. z EDTA, od oznaczonej ilości Ca odjąć ilość dod.

Ozn. Mg - do roztw. dodać znany ilość Mg i przy pH 9,5 - 10,0 miareczk. z EDTA Mg i Ca wobec czerni. Fe odj. zaw. Ca oran dod. Mg wylicz. fakt. Mg

Stracenie bezwoc. roztw. próbki dopr. do pH 3,5-4,5 dod. 2g NH₄Cl, 3 ml CH₃COOH, skoryg. pH dod. bezwoc. amon. zagotować i sączyć

Przesącz: usuw. z roztw. Mn przez ekstr. z dwustyldwutiotkarbanianem przy pH 6,5 - 7,5 do chloroformu

Ozn. Ca analog. jak w rudach żelaza

Ozn. Mn identyczn. jak przy rudach żel., w obec. Ba maskować przy penocy K₂Cr₂O₇

8.2. Schemat 2 Zastosowanie benzoosanu amonowego i kompleksometrii do oznaczenia glinu w stali

Przeprowadzanie próbki do roztw.
przez: roztw. w stęż. HCl
albo: " " HCl + HNO₃
albo: " " HCl + HNO₃ + HClO₄

Przesącz zawierający
wszystkie składniki
z wyjątkiem Al i Ti

Stracanie benzoosanów glinu
do roztw. próbki dodać 5-30 ml
kw. tioglikolow. do pr. do pH
3,5 - 4,5, dod. 2g NH₄Cl, 3 ml
CH₃COOH, skorygować pH, dod.
roztw. benzoos. amon. zagotować
i sączyć

Oczn benzoosanów zawierający
całkowity Al i Ti oraz
zanieczyszczenia jak Cu, Fe,
Cr, V, rozpuścić w HCl /1+2/
i zebrać w kolbie miarowej

Ozn. Al do części roztw. dodać
nadmiar EDTA + H₂O₂ i odmieracz.
go /pH 6,2/ roztw. ZnCl₂ wobec
oranżu ksylenolow. dodać NaF,
i zagotować, po ochłodz.
zmiareczkować wydz. EDTA roztw.
ZnCl₂ wobec oranżu ksylenolowe-
go

Uwagi

W.w. sposób nadaje się do oznaczenia glinu nie tylko
w stalach.

8.3. Schemat 3. Zastosowanie benzoianu amonowego i kompleksometrii do oznaczania manganu w żelazowaniu

Przepr. próbki do roztw. przez rozтворzenie w $\text{HCl} + \text{HNO}_3$

Stracanie benzoianów roztw. próbki dopr. do pH 3,5 - 4,5, dodać 2g NH_4Cl , 3 ml CH_3COOH i dod. roztw. benzoian. amon. gotować 5 minut i sączyć do kolby miarowej

Osad: zawiera benzoiany Fe, Al, Cr i Ti. Może służyć do oznaczania np. Al

Przesącz zawiera Mn oraz małe ilości Cu, Ni, Co

Oznacz. Mn. Część roztw. miareczkować kompleksom. z EDTA przy pH ~ 9,5 wobec czerni eriochromowej w obec. hydroksylaminy i KCN.

Uwaga:

W.w. postępowanie nadaje się również do kompleksometrycznego oznaczania Ni w żelazniku oraz np. kobaltu w żelazokobalcie.

9.

SPIS LITERATURY

1. Kolthoff I.M., Stenger V.A., Moskovitz B., J.Am.Chem.Soc. 56,812/1934/
2. Kalendarz chemiczny, wyd. PWT-1954 r, tom 1 str. 560 i 847
3. Nerdal F., Burghardt W., Naturwissenschaften, 47,178/1960/
4. Portnov A.J., Wasjutinskiĭ A.J., A.N.SSSR, Trudy Komitĭi po analiticozeskoj chimii 9,192/1960/
5. Rezy H., Lehrbuch der anorganischen Chemie, Leipzig 1959 r, tom 2 str. 92
6. Sarju Prasad, Rama Reddy, J.Indian Chem.Soc. 35,907/1958/
7. Abel E.W., Apor Singh, Wilkinson G., J.Chem.Soc. /London/, 30,97/1958/
8. Ripan E., Pirvu J., Bul.Univ. "V.Babes" si"Bolyai" Cluj. ser. Stiinta Naturii, 1,109/1957/
9. Smiles A.A., Analyst, 72,14/1947/
10. Osborn, Jewsbury A., Anal.Chim.Acta 3,108/1949/
11. Beshgestoor A.W., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 14,797/1942/
12. Poljak Ja., Metallurgia, 160/1964/
13. Milner G.W.C., Townend J., Analyst, 76/424/1951/
14. Wilson H.H., Anal.Chim.Acta, 1,330/1947/
15. Milner G.W.C., Woodhead J.L., Analyst, 79/363/1954/
16. Jewsbury A., Osborn G.H., Anal.Chim.Acta /Amsterdam/ 3,642/1949/
17. Milner G.W.C., Woodhead J.L., Anal.Chim.Acta, 12,127/1955/
18. Ponomarew A.J., Szleskolakaja A.Ja., S.anal.Chim., 11,102/1956/
19. Ripan E., Pirvu J., Studii Cercetari Chim /Cluj/ 10,129/1959/
20. Crepaz E., Marchesini L., Atti Inst.Veneto Sci, Lettere Arti, Cl.Sci.mat.natur., 110,91/1952/

21. Murthy K.T.S., Rao B.R.L., Rao B.S.R., J.Indian Chem.Soc.
27,610/1950/
22. Murthy D.S.H., J.Indian Chem.Soc. 27,459/1950/
23. Alimarin I.P., Rudniew A.B., Gusiew L.J., Primenienie
mieszczennych atomow w analitycznej chemii, Moskwa 1955
24. Okáč A., Bazdák H., Spisy Přírodověd, fak.Brno M. nr 315/1950/
25. Charlot G., Bédzier D., Ann.chim.anal. 24,86/1962/
26. Lundell G.E., Knowles H.B., J.Am.Chem.Soc. 38,1282/1916/
27. Lundell G.E.F., Knowles H.B., J.Am.Chem.Soc. 45,676/1923/
28. Ostroumow E.A., Bronsztefan R.J., Zaw.Lab. 11,146/1945/
29. Ostroumow E.A., Ivanow W.N., - Esin, Zaw.Lab. 11,674/1946/
30. Ostroumow E.A., Bieruczfan S., Zaw.Lab. 12,802/1946/
31. Ostroumow E.A. Zaw.Lab. 8,1226/1939/
32. Ostroumow E.A., Zaw.Lab. 13,404/1947/
33. Ostroumow E.A., Ž.anal.Chim. 2,111/1947/
34. Ostroumow E.A., Ž.anal.Chim. 3,153/1948/
35. Ostroumow E.A., Ivanow-Esin W.N., 11,386/1945/
36. Ostroumow E.A., Bronsztejn R.J. Zaw.Lab. 9,139/1940/
37. Ráy P., Ž.anal.Chem. 86,13/1936/
38. Kowaljenko P.H., A.N.S.S.S.R. Trudy Komisji po analitycznej
chemii, tom 5,120/1954/
39. Gordon L., Anal.Chem. 24,459/1952/
40. Kričáa H., Croat.chem. actsa 35,275/1963/
41. James L.H., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 3,31/1931/
42. Hanney J.B., J.Chem.Soc. 26,269/1878/
43. Knorre G.V., Ž.angew.Chem. 14,1149/1901/

44. Epperson A.N., Ind. Eng.Chem., 17,744/1925/
45. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Düsseldorf 1960
tom 1 str.46
46. Kolthoff J.M., Elwing P.J., Treatise on analytical chemistry
1961, cz. II, tom,7, str. 475
47. Jeffery P.G., Wilson A.D., Analyst 84,663/1959/
48. Winkler L.W., Angew. Chem., 31,187/1918/
49. Treadwell F.P., Koch A.A., Z.anal.Chem. 43,469/1904/
50. Moser, Maxymowicz W., Ber., 60,648/1927/
51. Treadwell F.P., Krótki podręcznik chemii analitycznej /niem/,
1923
52. Kolthoff J.M. , Die Massanalyse, tom.II, Berlin 1931
53. Fresenius R., Lieb. Ann. 55,110/1845/
54. Fresenius R., Z.anal.Chem. 6,406/1867/
55. Neubauer H., Z.ang.Chem., 9,439/1896/
56. Raffa J.E., Gaz.Chim.ital. 38 II,548/1908/
57. Gilbert AYRES H., Quantitative Chemical Analysis, N.York 1958
58. Smith J.L., Am. J.Sci 15,94/1853/
59. Langmuir A.C., J.Am.Chem.Soc., 22/104/1900/
60. Maljarow K.L., Gluszkow A.J., Z.anal.Chem. 93,265/1933/
61. Swiedow W.P., Z.anal.Chim. 3,147/1956/
62. Owóddé B., Chem.Anal. 7,687/1962/
63. Kołaski, Prace Instyt.Hutn., 15,89/1963/
64. Gooch F.A., Austin M., Z.anorg.Chem. 20,135/1899/
65. Gooch F.A., Austin M., Am. J. Sci 4,7,187/1899/
66. Moljarow K.L., Motzkiewicz W.B., Z.anal.Chem. 98,33/1934/

67. Příbil R., Komplexony/v chemické analýse, Praha 1957
/wydanie rosyjskie, Moskva 1960/
68. Scharzenbach G., Die Komplexometrische Titration, Stuttgart ,
1957
69. Welcher F.J., The analytical use of ethylenediaminetetraacetic
acid, 1958 /wydanie polskie Warszawa 1963/
70. Praca zbiorowa, Metody kompleksometryczne w przemysłowej
analizie chemicznej, Katowice 1961
71. Příbil R., Komplexometrie I, Praha 1957 /wydanie niemieckie-
Lipsk 1963/
72. Příbil R., Komplexometrie II, Praha 1959 /wydanie niemieckie-
Lipsk 1962/
73. Příbil R., Komplexometrie III, Praha 1961 /wydanie niemieckie-
Lipsk 1962/
74. Lada Z., Nova Technika, 10,5/1957/
75. Praca zbiorowa, Neuere massanalytische Methoden, Stuttgart 1956,
str. 397
76. Komplexometrische Bestimmungsmethode mit Titriplex,
wydanie firmy Merck B., Darmstadt
77. Achucnien W.A., Karalsk. fil. A.N. SSSR Zh., 2,292/1959/
78. Zakesaky Z., Voinovitsch I.A., Seran Z., 12,491/1960/
79. Konkin W.D., Zav. Lab., 24,1181/1958/
80. Torner-Carilla V., Cuarez A.R., Ciencia /Mexico/, 24,204/1959/
81. Morris A.G. Anal. Chem., 33,599/1962/
82. Konkin W.D., Zav. Lab., 24,1181/1958/
83. Bogdanowa I.W., Zav. Lab., 26,1181/1960/
84. Nightingalejr S.R., Anal. Chem., 31,146/1959/

85. Praca zbiorowa, Metody kompleksometryczne w przemysłowej analizie chemicznej, Katowice 1961 r., Jurczyk J.
Czapla T., Oznaczenie tlenku wapnia i tlenku magnezu w rudach, żuźlach i topnikach; str. 91
86. Sajo I. Kohassati Lapok, 87,445/1954/
87. Sajo I. Acta Chim.Acad.Hung, 6,251/1955/
88. Korbl J., Příbil R., Bur A., Chem.Listy, 50,1440/1956/
89. Longuyon I.G.de, Ber.D.R.G., 35,155/1958/
90. Jurczyk J., Chem.Anal. 10,441/1965/
91. Lieber W., Zement-Kalk-Gips, 9,216/1956/
92. Fessler E., Zement-Kalk-Gips, 11,262/1958/
93. Bode H., Z.anal.Chem. 142,414/1954/
94. Bode H., Z.anal.Chem. 143/182/1954/
95. Bode H., Z.anal.Chem. 144,165/1955/
96. Morrison G.H., Freiser H., Ekstrakcja w chemii analitycznej,
/tłumacz. z jęz.angielskiego wyd. z 1957 r./
97. Bankuan E., Specker H., Z.anal.Chem., 162,19/1958/
98. Sandell N.B., Colorimetric determination of trace of metals,
New York, 1959
99. Charlot G., Colorimetric determination of elements, London
1964
100. Geilins Handbuch der Anorganischen Chemie, Eisen, Teil F,
Abteilung II, Berlin 1939
101. Praca zbiorowa, Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, tom
II, "Die Untersuchung der metallischen Stoffe, Düsseldorf
1941
102. Praca zbiorowa, Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, tom
IV, "Schiedsanalysen", Düsseldorf, 1955
103. Brophy D.H., Ind.Eng.Chem. 16,962/1924/

104. Lundell G.E.F., Hoffman J.P., Bright H.A., J.Ind.Eng.Chem.,
15,1064/1923/
105. Maxwell J.A., Graham R.P., Chem.Revs 46,471/1950/
106. Melaven A.D., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 2,180/1930/
107. Lingane J.J., Elektroanalytical Chemistry, New York 1958,
str. 42
108. Tananajew N.W., Jakowlew P.Ja., Zav.Lab. 10,1155/1948/
109. Pienkova E.F., Zav.Lab., 5,547/1952/
110. Pienkova E.F., Jakowlew P.Ja. Zav.Lab., 6,635/1952/
111. Malinina B.D., Ptuzskina E.M., Nowyje metody isputania,
metallov, 19,51/1960/
112. Sajo I., Magyar Kem.Folyoirat, 60,268/1954/
113. Sajo I., Magyar Kem.Folyoirat, 60,331/1954/
114. Smith H.P., Stahl u. Eisen, 25,594/1905/
115. Kassler J., Untersuchungsmethoden für Reheisen, Stahl
und Ferroligierungen, 1932
116. Lillie H., Hudat G., Metallurgie u.Giessereitechnik, 4,409/1954/
117. Kraus R., Z.anal.Chem. 135,414/1951/
118. Deörfel H., Schulze M., Spauesuz S., Neue Hütte, 7,377/1962/
119. Volhard, Ann.der Chem.u.Pharm. 198,318/1879/
120. Wolff R., Stahl u. Eisen, 11,377/1891/
121. Blum W., J.Am.Chem.Soc., 34,1395/1912/
122. Walters L., Kolthoff J.M., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 11,9/1943/
123. Lingane J.J., Karplus R., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 18,191/1946/
124. Prace BISRA, Metallurgia, Vol.LXIX, 99/1964"
125. Scribner W.G., Anal.Chem. 32/966/1960/
126. Scribner W.G., Anal.Chem., 32,970/1960/
127. Flanzka H., Püffel R., Chemist-Analyst., 44,71/1955/

128. Sajo I., Acta Chim. Acad. Hung., 26, 255/1961/
129. Prace zbiorowe, Spektralna analiza emisyjna, Warszawa 1957,
str. 300
130. Beerffel K., Z. anal. Chem., 185, 3/1962/
131. Wittenberger W., Rechnen in der Chemie, Teil II, Wien 1960,
str. 126.

10.

STRESZCZENIE PRACY

Codzienna praktyka laboratoryjna w zakładach przemysłowych stawia przed chemikiem analitykiem różne zadania, przy czym takie jak opracowywanie nowych, szybkich a jednocześnie wystarczająco dokładnych metod należy do zadań podstawowych.

Klasyczna analiza materiałów hutniczych takich jak np. rudy, topniki, żużła, materiały ogniotrwałe itp. trwa od kilkunastu do kilkudziesięciu godzin. Również w przypadku analizy stali i żelazostopów oznaczenia niektórych składników stali stopowych należą do trudnych i czasochłonnych /np. oznaczanie glinu w stalach wysokostopowych/. Dlatego też wszędzie tam, gdzie przejściowo różne warunki i czynniki nie pozwalają na rozwiązanie problemu czasu trwania analiz przy pomocy przyrządów, poszukiwanie nowych metod szybkich, a równocześnie dokładnych dających się przeprowadzić prostymi środkami jest wciąż problemem aktualnym.

Taki też cel przyświecał niniejszej pracy w której postanowiono wykorzystać benzoosan amonu i kompleksometrię do usprawnienia racjonalnej analizy materiałów typu mineralnego, stali i żelazostopów.

Już około 30 lat ^{temk} Kolthoff i współpracownicy w poszukiwaniu odczynników wykazujących lepsze właściwości w oddzieleniu Fe, Al, Cr od Co, Ni, Zn, Ca, Mg i innych, aniżeli je posiada amoniak, urotropina czy mocznik, zwrócili uwagę na przydatność analityczną benzoosanu amonowego. Tworzy on w roztworze słabokwasnym trudno rozpuszczalne osady z Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ni^{3+} , Sn^{4+} i z innymi /rzadziej występującymi w materiałach hutniczych/, natomiast takie jony jak Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , K, Na i inne nie tworzą w tych warunkach osadów; do częściowo

się strącających jonów należą Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ti^{3+} i inne.

Najbardziej optymalnym środowiskiem do strącania wymienionych jonów w postaci benzoosanów jest zakres pH od 3,5 - 4,5. W tym zakresie powstaje osad dający się bez porównania lepiej sączyć od wodorotlenków, zaś właściwości adsorpcyjne oraz okładujące benzoosanów są znikome do analogicznych właściwości wodorotlenków.

Późniejsze badania nad zastosowaniem benzoosanu amonowego w analizie technicznej prowadziły przede wszystkim do zastosowania go do analizy stopów glinu, miedzi, magnezu i cynku.

Na szczególną uwagę zasługuje własność tego odczynnika nie strącania jonów żelazowych, dzięki czemu umożliwiono oddzielenie Al od Fe w obecności reduktora.

Jako reduktory stosuje się tiomocznik, hydroksylaminę, podsiarczyn sodu itp. Szczególnie cenne właściwości w grupie tych odczynników reprezentuje kwas tioglikolowy, który poza właściwościami redukującymi posiada również zdolności kompleksotwórcze.

Dzięki temu umożliwia on np. oddzielenie glinu nie tylko od Fe, ale również od Cr^{3+} , który tworzy z nim trwały kompleks.

Próbowano też wykorzystać benzoosan amonowy w analizie technicznej dla materiału typu mineralnego występujących w hutnictwie żelaza, nie osiągnięto tutaj jednak powodzenia, gdyż przy oznaczaniu np. glinu, mimo zastosowania czynników redukujących i kompleksujących, wydzielony osad benzoosanu glinu zawierał zawsze znaczne ilości takich metali jak: Ti /ilościowo/V, Cr, Fe, Cu. Osad benzoosanu nie nadawał się więc do bezpośredniego oznaczenia glinu np. przez wyprżenie go do Al_2O_3 . Nie znalazł on też zasto-

wania w analizie stali i żelazostopów.

Powracając w niniejszej pracy do tego odczynnika postanowiono gruntownie przebadat jego właściwości jako odczynnika grupowego następującego amoniak do oddzielenia Fe, Cr, Al i Ti z amelizowanego roztworu. Wykorzystał kompleksometrię do oznaczenia w przesączu po benzoesanach wapnia i magnezu, natomiast Na metodą arseninową, a Na i K na fotometryczno płomieniowym. W przypadku analizy stali wykorzystał go do oznaczenia glinu, a w przypadku żelazostopów do oznaczania manganu.

Przystępując w pierwszej części pracy do analizy materiałów typu mineralnego w pierwszej rzędzie ustalono warunki strącania benzoesanów Fe, Al, Cr i Ti. Okazało się, że w środowisku słabokwaśnym /pH od 3,5 - 4,5/ w obecności jonów octanowych benzoesany wymienionych metali strącają się ilościowo, tworząc objętościowy osad dający się bez porównania łatwiej sączyć aniżeli wodorotlenki strącane amoniakiem albo urotropiną. Zabieg strącania jest prosty i trwa krótko. Analizując przesączony po strącaniu tych benzoesanów stwierdzono w nich brak Ti oraz ślady Al, Cr i Fe. Stwierdzono również eksperymentalnie, że benzoesany glinu, żelaza, chromu i tytanu strącają się ilościowo już przy pH 2,0 a począwszy od pH 5,0 osad przypomina swoim wyglądem jak i właściwościami wodorotlenki.

Strącając jednorazowo benzoesany Fe /mx 500 mg = 50 % Fe/, Al/mx 75 mg Al_2O_3 = 7,5 % /oraz Cr/ mx 150 mg Cr_2O_3 = 15 % w obecności jonów Ca /mx 350 mg CaO = 35 %/ Mg/mx 60 mg MgO = 6 %/ i Mn /mx 70 MnO = 7 %/ stwierdzono, że z praktycznego

punktu widzenia nie ma strat w wyniku współstrącania się tych składników i że powtórne strącanie benzoosanów/w odróżnieniu do wodorotlenków/ jest zbędne.

Wapń oznaczono w przesączu kompleksometrycznie miareczkując go przy pH pow. 12,0,02 w roztworze EDTA wobec fluoreksonu; magnez oznaczono również kompleksometrycznie miareczkując sumę Ca i Mg przy pH 9,5 wobec czerni eriochromowej; mangan oznaczono metodą miareczkową z arseniną po uprzednim usunięciu chlorków i nadmiaru benzoosanu amonowego /odparowanie określonej ilości próbki za stężonym kwasem siarkowym/.

Przy kompleksometrycznym oznaczaniu wapnia i magnezu potwierdzono znany z literatury fakt, że nadmiar benzoosanu amonowego nie przeszkadza przy kompleksometrycznym miareczkowaniu tych metali.

Sprawdzono również możliwości oddzielenia Fe, Al, Cr od jonów PO_4^{3-} . Na przykładzie strącania benzoosanu glinu /mx 20 mg = 2,0 % Al/ w obecności jonów PO_4^{3-} /mx 100 mg/ stwierdzono, że przy prawidłowym strącaniu /pH/ możliwe jest daleko idące oddzielenie tego metalu od jonów fosforanowych /w metodzie wodorotlenkowej PO_4^{3-} strąca się z glinem ilościowo/.

W dalszym ciągu prowadzone prace nad możliwością wykorzystania wydzielonych benzoosanów Fe, Al, /Cr Ti/ do kompleksometrycznego oznaczania Fe i Al jednocześnie obok siebie. W tym celu wybrano dwa postępowania tj. dla próbek nie zawierających praktycznie chromu i tytanu /mx ok. 1 mg/ oraz dla prób zawierających mx 30 mg Cr/ 3 %/ oraz tytanu do 50 mg /w praktyce bardzo rzadko spotykane/. Pierwszy wariant polega na miareczkowaniu żelaza przy pH 2 mianowanym roztworem EDTA wobec kwasu sulfosalicylowego jako wskaźnika,

a następnie po dodaniu nadmiaru EDTA w stosunku do ilości potrzebnej do związania glinu, na miareczkowaniu tego nadmiaru przy pH ok. 6,2 mianowanym roztworem chlorku żelazowego, również wobec kwasu sulfosalicylowego, który w tym przypadku zmienia zabarwienie spowrotem z koloru różowego na fioletowy.

Drugi sposób oparty jest na metodzie Sajo. Według tej metody po zmiareczkowaniu żelaza wobec kwasu sulfosalicylowego dodaje się nadmiar roztworu EDTA w stosunku do ilości potrzebnej do związania glinu i odmiareczkuje ten nadmiar przy pH 6,2 roztworem chlorku cynku wobec oranżu ksylenolewego. Następnie dodaje się nasyconego roztworu fluoru sodowego, który reaguje z glinem i tworzy nierozpuszczalny kwiolit. Uwolniony EDTA miareczkuje się mianowanym roztworem chlorku cynku wobec oranżu ksylenolewego.

W przypadku obecności większych ilości tytanu, powodujący zawyżenie wyników oznaczenia glinu, należy tytan dodatkowo maskować. Proponowany przez Sajo dodatek fosforanu amonowego nie daje zadowalających w praktyce wyników, dlatego też przeprowadzono badania nad zastosowaniem wody utlenionej do maskowania tytanu wiedząc, że kompleks $Ti \left(\begin{smallmatrix} O \\ | \\ O \end{smallmatrix} \right)_2$ - EDTA jest trwalszy w pewnych warunkach od kompleksu $Ti - EDTA$. Przeprowadzono więc wpływ nadtlenku wodoru na rozkład EDTA, wpływ stężenia fluoru sodowego, oraz ustalono zależność dodatku ilości nadtlenku wodorowego od zawartości tytanu. W wyniku tych badań ustalono ostatecznie, że w warunkach opracowanej metody 1 ml 1 % roztworu nadtlenku wodorowego maskuje skutecznie 5 mg tytanu, a nadmiar 20 ml nasyconego roztworu NaF w stosunku do ilości potrzebnej do uwolnienia glinu nie przeszkadza oznaczeniu.

Oznaczając ostаточно глины и железа в растворах полученных через растворение в разбавленном кислоте соляной их бензоатов, полученные результаты измерений согласующиеся с собой очень хорошо с фактическими содержаниями /пробы синтетические/.

В анализе металлургической требуется необходимость определения в некоторых материалах металлургических также натрия и калия /np. в золах котловых/ поэтому также исследовано влияние присутствия большого количества бензоата аммонийного на определение этих элементов на фотометрическом приборе. Оказалось, что наличие даже 30 мл насыщенного раствора бензоата аммонийного при определении np. 3 % Na /считая как Na_2O / и 3 % K /как K_2O / совершенно не повлияло на результат фотометрирования.

В некоторых рудах железа и марганца содержания кальция и магния лежат в пределах ок. 0,10 %. Определение таких количеств методами классическими является чрезвычайно трудным и дорогостоящим. Причина в необходимости выполнения многих операций аналитических из которых наиболее хлопотливой является удаление окислов Fe и Al /Cr, Ti/, а в случае руд марганца удаление больших количеств Mn /ок. 50 %/пробы/. В работе по этому вопросу и этот вопрос решен путем введения экстракции как вспомогательного в использовании бензоата аммонийного и комплексометрии в анализе металлургической.

На пробах синтетических представляющих содержания основных элементов как встречаются в рудах марганца, выделены бензоаты Fe, Al /Cr и Ti/, а из осадка перед выделением Ca и суммы Ca и Mg удалены экстракционно при помощи двууглекислого карбоната натрия, марганца.

Ekstrakcję prowadzi się przy $pH \approx 7$, przy czym fazę organiczną stanowi chloroform. Eksperymentalnie ustalono potrzebną w danych warunkach do ekstrakcji ilość odczynnika, wynoszącą 0,8 g dwunastowodzianokarbaminianu sodu /jednorazowa dawka/ na 50 mg Mn.

Ponieważ w rudach manganu bardzo często występują duże ilości baru, który przy zastosowaniu metody benzoesanowej i ekstrakcji prawie całkowicie przechodzi do roztworu przeznaczanego do kompleksometrycznego oznaczenia Ca i Mg, sprawdzono jego wpływ na te oznaczenia. Okazało się, że obecność Ba nie wpływa na kompleksometryczne oznaczenie Ca, natomiast niereagującą sumę Ca + Mg wiąże się również Ba. Wpływ Ba udało się jednak usunąć przez dodatek do roztworu niereagowanego określonej ilości $K_2Cr_2O_7$.

W przypadku materiałów typu mineralnego z małą zawartością wapnia i magnezu a dużą zawartością żelaza /rudy/ wykorzystano również ekstrakcję do wstępnego usunięcia żelaza, a po utropieniu benzoesanu glin chromu, tytanu i resztek żelaza, usunięto jeszcze przed niereagowaniem Ca i Mg również ekstrakcyjnie mangan /jak w rudach manganu/.

Przebadano warunki wstępnego usunięcia żelaza przez ekstrakcję octanem n-butylowym. Ustalono, że po dwukrotnej ekstrakcji próbki, zawierającej 500 mg Fe, z 8 n kwasu solnego porcją po 15 ml octanu n-butylowego, pozostaje w roztworze tylko jeszcze ok 5 mg Fe. Taki tok postępowania umożliwia w praktyce zwiększenie odważki próbki do kilku gramów, co w zasadzie było bezcelowe w metodzie wodorotlenkowej.

Opracowany tok postępowania analitycznego zastosowania benzoesanu amonowego i kompleksometrii /łącznie z ekstrakcją/ do

analizy materiałów typu mineralnego sprawdzono na wzorcach syntetycznych, odpowiadających swoim składem różnym materiałom hutniczym, oraz na wzorcach analitycznych naturalnych /z staliem/. Uzyskane wyniki potwierdziły całkowicie spodziewane efekty dotyczące dokładności wyników i skrócenia czasu trwania analizy. Dokładność i precyzja w niczym nie ustępuje metodom klasycznym, a w przypadku oznaczenia małych ilości Ca i Mg w rudach manganu i żelaza jest ona nawet znacznie większa, natomiast czas wykonania analizy jest w niektórych przypadkach wielokrotnie niższy. Np. oznaczenie Fe, Al, Mn, Ca, Mg, Na, K w materiałach magnezytowych można skrócić z kilkudziesięciu do ok. 5 godz.

Drugą część pracy poświęcono problemowi oznaczenia glinu pow. 0,1 % w stalach stopowych i wysokostopowych.

Analiza stali stopowych na zawartość glinu jest zazwyczaj trudnym i czasochłonnym w szczególności w przypadku stali zawierających duże ilości Cr /np. powyżej 20 %/ Ti, Mn, V, Mo, Co, Ni, Cu i innych.

Myślą przewodnią tej części pracy było przebadanie możliwości oddzielenia glinu w postaci benzoesanu w obecności kwasu tioglikolowego z roztworu próbki, zawierający poza Fe wymienione wcześniej składniki stopowe, a następnym kompleksometrycznym oznaczeniu glinu po rozpuszczeniu benzoesanu.

Stosując kwas tioglikolowy spodziewano się uzyskać osad benzoesanu glinu maksymalnie uwolniony od żelaza i chromu.

Stwierdzono, że w obecności kwasu tioglikolowego benzoesan żelaza strąca glin ilościowo.

Następnie zbadano współstrącanie się z benzoosanem glinu takich składników próbki jak Fe, Mo, Co, Cr, Ni, V, Cu, Mn i Ti. Uzyskano wyniki wykazały, że współstrącają się częściowo V, Cu, Fe, Co, oraz Ti ilościowo.

Jak wykazały następne badania, V, Cu i Fe nie przeszkadzają w kompleksometrycznym oznaczeniu Al pod warunkiem, że dodany nadmiar EDTA wystarczy do związania glinu oraz "zanieczyszczeń". Natomiast zawartości chromu w osadzie benzoosanu glinu nie może przekroczyć 30 mg, gdyż wtedy powstały kompleks Cr - EDTA o barwie czerwono-fioletowej uniemożliwia uchwycenie końcowego punktu miareczkowania. Zbyt dużej ilości Cr w osadzie można łatwo zapobiec, dodając do próbki odpowiednią ilość kwasu tioglikolowego. Stwierdzono, że strącając np. 50 mg Al /5 %/ w obecności 300 mg Cr /30 % Cr/ i 30 ml 90 % kwasu tioglikolowego, zawartość końcowa chromu w osadzie benzoosanu glinu nie przekracza 5 mg.

Wpływ tytanu usuwa się podobnie jak w przypadku analizy materiałów typu mineralnego, przez dodanie do roztworu miareczkowanego wody utlenionej.

Opracowaną metodę wypróbowano praktycznie na wzorcach syntetycznych i naturalnych stali. Uzyskano wyniki pomiarów pokrywały się bardzo dobrze z wynikami teoretycznymi /próbki syntetyczne/ lub stwierdzonymi /wzorce naturalne/. Wyliczono przykładowo średnie odchylenie standardowe dla dwóch próbek stali o zróżnicowanej zawartości glinu. Dla zawartości glinu 0,80 % otrzymano $\pm 0,013$ % Al, zaś dla zawartości glinu ok. 5,00 % $\pm 0,018$ % Al.

Skrócenie czasu trwania analizy jest naprawdę rewelacyjne, gdyż wynik oznaczania glinu w stali o bardzo skomplikowanym skła-

dzie /Cr, V, Cu, Mo, Ti itp/ można uzyskać w czasie do 90 minut /licząc od chwili roztworzenia próbki, /podczas gdy metodą klasyczną dopiero po kilkunastu godzinach.

W ostatniej części pracy zajęto się możliwością wykorzystania benzoesanu amonu i kompleksometrii do analizy żelazostopów na przykładzie oznaczania Mn w żelazomanganie.

Duże ilości manganu oznacza się w analizie metalurgicznej najczęściej metodą Volharda, metodą bizmutylną wg Biuz'a oraz potencjometrycznie wg Lingan - Karplusa. Metody kompleksometryczne jak dotychczas nie przyjęły się w analizie metalurgicznej.

Zbadano możliwości oddzielenia z roztworu próbki żelazo-manganu przy pomocy benzoesanu amonowego Fe, Cr, Ti i glinu, zaś w przodęciu postanowiono oznaczyć kompleksometrycznie Mn, przez miareczkowanie go w środowisku o pH 9,5 roztworem EDTA wobec czerni eriochromowej w obecności hydroksylaminy /środowisko redukujące/ oraz KCN /maskowanie Cu, Ni, Co/.

Doświadczenia przeprowadzone na próbkach syntetycznych oraz na naturalnych próbkach wstarcowych żelazomanganu.

Otrzymane wyniki pomiarów były bardzo dokładne i nie ustępują wartościom uzyskiwanym przy pomocy innych metod. Czas trwania pojedynczego oznaczenia nie przekracza 60 minut /metodą Volharda ok. 3 godziny/.

Analizując wyniki i wypływające z nich wnioski nad możliwością wykorzystania benzoesanu amonowego w połączeniu z kompleksometrią w najszybszej analizie technicznej hutnictwa żelaza można stwierdzić, że opracowane dla poszczególnych kategorii materiałów postępowania nie tylko nie ustępują dokładnością metodom klasycz-

nya, ale niejednokrotnie je przynajmują.

Porównując czas wykonania dyktowanych oznaczeń /w połączeniu z bardzo dobrą dokładnością/ należy również stwierdzić, że i tutaj metoda benzoesanowa zdała całkowicie swój egzamin.

Można sobie pozwolić na wypowiedzenie ostatecznego wniosku, że zastosowanie w analizie metalurgicznej metody benzoesanowej w połączeniu z kompleksometrią daje bardzo dobre wyniki w szerokim zakresie materiałów hutniczych i tym samym przeprowadzone w niniejszej pracy badania zakończono zostały pomyślnie z wynikiem pozytywnym.

11.

SPIC TRESCI

1.	Wprowadzenie	4
2.	Główne założenia pracy	10
3.	Przegląd literatury dotyczącej wykorzystania benzoesanu amonowego w analizie	13
4.	Zastosowanie benzoesanu amonowego i kompleksometrii do analizy materiałów typu mineralnego	25
4.1.	Charakterystyka klasycznych metod analizy	26
4.1.1.	Ogólna charakterystyka	26
4.1.2.	Zagadnienie zjawiska współstrącania	28
4.1.2.1.	Zjawiska przy strącaniu siarczków	28
4.1.2.2.	Zjawiska przy strącaniu wodorotlenków glinu, żelaza, chromu i tytanu	29
4.1.2.3.	Zagadnienie strącania manganu	33
4.1.3.	Zagadnienie oznaczenia wapnia i magnezu	35
4.2.	Część doświadczalna	40
4.2.1.	Plan pracy	41
4.2.2.	Strącanie benzoesanów	42
4.2.3.	Wspólne strącanie się innych jonów z benzoesanami glinu, żelaza i chromu	45
4.2.4.	Wykorzystanie otrzymanych benzoesanów do kompleksometrycznego oznaczenia żelaza i glinu	50
4.2.5.	Kompleksometryczne miareczkowanie glinu w obecności tytanu	53
4.2.5.1.	Wpływ nadtlenuku wodoru na rozkład EDTA	55
4.2.5.2.	Ustalanie dodatku nadtlenuku wodoru w zależności od zawartości tytanu w próbce	56
4.2.5.3.	Wpływ stężenia fluorku sodowego	59

4.2.5.4.	Dokładność oznaczenia	60
4.2.6.	Wpływ benzoesanu amonowego na ilościowe oznaczenie sodu i potasu metodą fotometrii płomieniowej	62
4.2.7.	Przekładanie na próbkach syntetycznych zastosowanie benzoesanu amonowego i kompleksometrii	65
4.2.8.	Oznaczenie wapnia i magnezu w materiałach typu mineralnego o dużej zawartości manganu /pow. 5 %/	65
4.2.9.	Oznaczenie małych zawartości wapnia i magnezu w materiałach typu mineralnego o dużej zawartości żelaza /rudy/	73
4.2.10.	Sprawdzenie opracowanych metod na wszechach analitycznych	76
5.	Zastosowanie benzoesanu amonowego i kompleksometrii do analizy stali	78
5.1.	Charakterystyka klasycznych metod oznaczenia glinu w stali	79
5.1.1.	Ogólna charakterystyka	79
5.1.2.	Charakterystyka niektórych metod oznaczania glinu w stali	80
5.2.	Część doświadczalna	82
5.2.1.	Plan pracy	82
5.2.2.	Warunki strącania glinu benzoesanem amonowym w obecności kwasy tlenoglikolowej w obecności i nieobecności innych składników	83
5.2.2.1.	Strącanie w nieobecności składników obcych	83
5.2.2.2.	Wpływ składników towarzyszących na strącanie glinu benzoesanem amonowym	84

5.2.3.	Zbadanie możliwości wykorzystania kompleksometrycznej metody oznaczania glinu w oszkiele benzoesanu glinu	88
5.2.4.	Statystyczne opracowanie niektórych wyników pomiarów oznaczania glinu w stali	94
6.	Zastosowanie benzoesanu azonowego i kompleksometrii do analizy żelazostopów	97
6.1.	Charakterystyka klasycznych metod oznaczania manganu w żelazomanganie	98
6.1.1.	Omówienie niektórych metod oznaczania manganu w żelazomanganie	98
6.2.	Część doświadczalna	101
6.2.1.	Plan pracy	101
6.2.2.	Sprawdzenie metody benzoesanowej i kompleksometrycznej oznaczania manganu w próbkach syntetycznych żelazomanganu	102
6.2.3.	Sprawdzenie metody oznaczania manganu na wzorcu analitycznym	104
7.	Dyskusja wyników i wnioski	105
7.1.	Wnioski z wyników badań nad zastosowaniem benzoesanu azonowego i kompleksometrii w analizie materiałów typu mineralnego	107
7.2.	Wnioski z wyników badań nad zastosowaniem benzoesanu azonowego i kompleksometrii do oznaczania glinu w stali	109
7.3.	Wnioski z wyników badań nad zastosowaniem benzoesanu azonowego i kompleksometrii do analizy żelazostopów na przykładzie żelazomanganu	110
7.4.	Charakterystyka dokładności i czasu trwania analizy	110
7.4.1.	Ogólna charakterystyka dokładności opracowanych metod	111

7.4.2.	Charakterystyka czasu wykonania oznaczeń	112
8.	Schematy analityczne	113
8.1.	Schemat 1. Zastosowanie benzooesanu amonowego i kompleksometrii do analizy materiałów typu mineralnego	114
8.2.	Schemat 2. Zastosowanie benzooesanu amonowego i kompleksometrii do oznaczania glina w stali	115
8.3.	Schemat 3. Zastosowanie benzooesanu amonowego i kompleksometrii do oznaczania manganu w żelazomanganie	116
9.	Spis literatury	117
10.	Streszczenie pracy	125
11.	Spis treści	137

BG Politechniki Śląskiej
nr inw.: 104 - 58



Cz.Ab R-58