

## Arbitražno določevanje arzena v jeklu

Pri osvajanju destilacijske metode za določevanje arzena v jeklu po H. Ploumu smo raziskali vpliv antimona na določevanje in destilacijo arzena v prisotnosti antimona pri temperaturah 135° in 120° C. Določili smo območje razmerij As : Sb, v katerem antimon ne moti z ozirom na natančnost določevanja.

Metoda je dala zelo dobre rezultate, kar je razvidno iz dobljene  $\sigma_{\bar{x}}$ , ki se giblje med 0,0005 do 0,001 % in je uporabna za arbitražno določevanje arzena v nelegiranih, nizkolegiranih in visokolegiranih jeklih.

### UVOD

Za arbitražno določevanje arzena v jeklu smo izbrali, obdelali in izpopolnili destilacijsko metodo po H. Ploumu. Destilacija pri 135° C ni uporabna za arbitražno določevanje, ker destilira pri teh pogojih skupaj z arsenom tudi 20 do 40 % prisotnega antimona, ki moti pri potenciometrični titraciji s  $\text{KBrO}_3$  in močno zmanjšuje natančnost določevanja. Postopek pa bi bil uporaben za običajno določevanje.

Za arbitražno določevanje smo prešli na destilacijo arzena pri 120° C, ob povečanem dodatku solne kisline. Destilacija arzena je kvantitativna in antimon praktično ne moti v območju razmerij As : Sb od 5:1 do 1:5. Eventualna motnja antimona pade v območje napake same metode.

Po obdelani metodi je mogoče določiti arzen v jeklu s povprečnim  $\bar{\sigma}$  od 0,0005—0,001 %. Pri nizko legiranih jeklih se odstopanja gibljejo večinoma v spodnjem delu območja, pri visoko legiranih jeklih pa običajno v zgornjem delu. Rezultati posameznih določitev so znotraj dovoljenih odstopanj za arbitražne določitve. Metoda je uporabna za vse vrste nelegiranih, nizko legiranih in visoko legiranih jekel.

Potreba po metodi, ki naj bi dala zadovoljive rezultate za arbitražno določevanje, je narekovala študij metod za As. Med preizkušenimi metodami je dal dobre rezultate le postopek po H. Ploumu. Ta postopek, po katerem smo določili količino arzena v več vzorcih, je kritično obdelan glede na dosegljivo natančnost in vpliv elementov, ki kvarno vplivajo na dobljene rezultate. Določevanje arzena v jeklu se vrši preko destilacije arzentriklorida in njej sledeče titracije oziroma potenciome-

trične titracije; redkeje se uporabljajo za določitev predestilirane arzentriklorida amperometrična titracija, polarografske in fotometrične metode. Mi smo se glede na zahtevano natančnost in aparativne možnosti odločili za potenciometrično titracijo.

Pri številnih poizkusih na naših nizko in visoko legiranih jeklih se je izkazalo, da bi bil postopek po H. Ploumu verjetno najpripravnější in najeksaktnejši. Določiti je bilo treba pogoje potenciometrične titracije in destilacije ter ugotoviti velikost vpliva pogojev na dobljene rezultate. Poleg tega je znano, da pri tem načinu določevanja moti antimon. Ugotoviti je bilo treba pogoje, pri katerih bi antimon ne motil oziroma motil čim manj ter točno ugotoviti velikost te motnje in njen vpliv na točnost določevanja. Poznan pa tudi ni bil vpliv legiranih elementov na točnost določevanja in še posebej ne pri legiranih kvalitetah.

### APARATURA

#### A. Destilacijski del

Nekoliko adaptirano aparaturo, ki smo jo uporabljali pri destilaciji arzena, sestavlja pet glavnih delov:

- stojalo z grelcem,
- destilacijska bučka,
- nastavek z deflegmatorjem in termometrom,
- hladilnik,
- podaljšek in predložka.

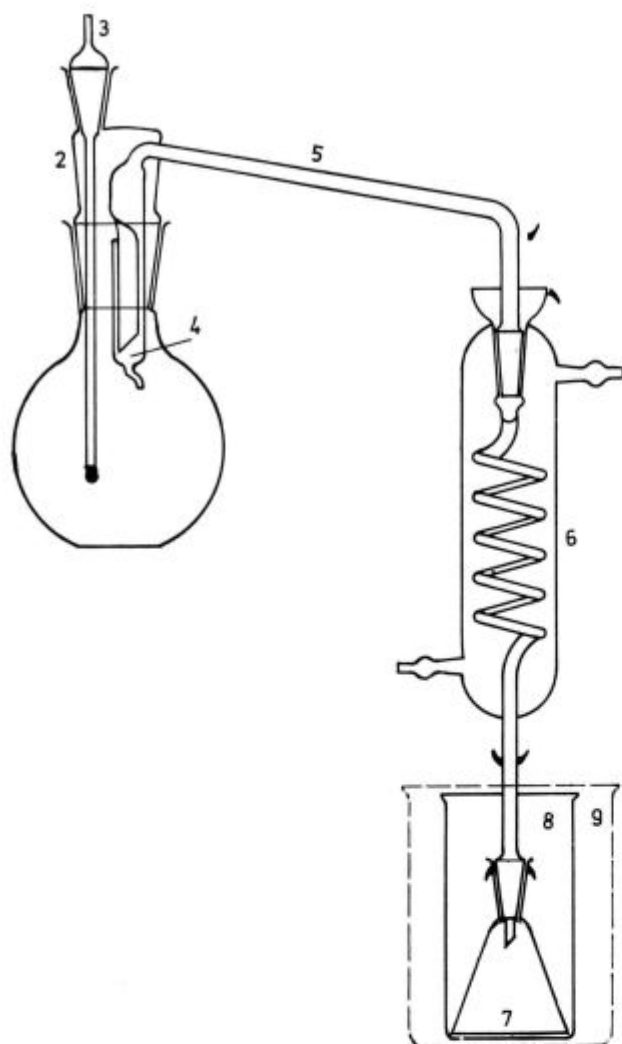
Shematsko jo prikazuje sl. 1.

#### B. Potenciometrični del

Aparatura, ki smo jo uporabili za titracijo arzena, sestoji iz dveh glavnih delov:

- titracijskega stojala z mešalcem, elektrodnim sistemom in biretami,
- potenciometra za merjenje potencialov.

Elektrodni sistem je pritrjen na okrogel držalec iz juvidurja, ki se natakne na podnožje stojala. Elektrodní sistem sestoji iz indikatorske in primerjalne elektrode. Indikatorska elektroda je platinska folija površine ca 0,75 cm<sup>2</sup>, pritaljena na koncu steklene cevke, ki sega do držalca in ima na vrhu kontakt za odvodno žico. Primerjalna elektroda je nasičena kalomelova elektroda.



Slika št. 1

- |                        |                  |
|------------------------|------------------|
| 1. destilacijska bučka | 5. spojna cev    |
| 2. nastavek            | 6. hladilnik     |
| 3. termometer          | 7. podaljšek     |
| 4. deflegmator         | 8. predložka     |
|                        | 9. hladilna čaša |

### DOLOČEVANJE ARZENA V ČISTIH RAZTOPINAH

Preden preidemo na določevanje arzena, si z nekaj primeri titracij čiste raztopine Na-arzenita določimo, s kakšno natančnostjo bomo lahko titrali oziroma določili velikost napake, ki nam pri titraciji nastane. Da bi določili natančnost same titracije pri različnih koncentracijah As, smo odmerili od 1—5 ml raztopine Na-arzenita, katere 1 ml ustreza 0,5 mg As. Raztopino smo dodajali z garantirano mikrobireto, katere napaka je povprečno  $\pm 0,05\%$ .

Iz tabele št. 1 je razvidno, da je povprečna natančnost določevanja približno  $\pm 0,1\%$  od dobljene vrednosti in da tudi pri zelo majhnih količinah arzena napaka ne naraste preko  $\pm 0,5\%$ , kar je v mejah normalne potenciometrične titracije. Sama

napaka, kot vidimo, zlasti pri večjih koncentracijah pada že v red velikosti napake same mikrobirete in zatorej večje natančnosti ne moremo doseči.

Priprava raztopin za omenjene titracije in sam potek bo razviden iz prihodnjega poglavja. Tu je namreč važna samo reproducibilost same titracije,

### DESTILACIJA IN TITRACIJA (po H. Ploumu)

Potrebni reagenti:

- $\text{HNO}_3$  (1 + 1),
- zlatotopka — 160 ml  $\text{HNO}_3$  (1 + 1) + 60 ml  $\text{HCl}$  (1,19),
- žveplenofosforna kislina (1 + 2) — motnost — bela oborina, ki eventualno pri mešanju teh dveh kislin nastane, nima škodljivega vpliva,

Tabela št. 1

| Dod. ml<br>razt. Na-ar-<br>zenita | As v mg | Dod. $\text{HCl}$<br>pred titrac.<br>v ml | Dod. $\text{H}_2\text{O}$<br>pred titrac.<br>v ml | Dob. vred.<br>As v mg | $\Delta$ mg | $\Delta\%$ |
|-----------------------------------|---------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------|-------------|------------|
| 0                                 | 0       | 20                                        | 60                                                | —                     | —           | —          |
| 1                                 | 0,5     | 20                                        | 60                                                | 0,502                 | + 0,002     | + 0,4      |
| 2                                 | 1,0     | 20                                        | 60                                                | 1,001                 | + 0,001     | + 0,1      |
| 3                                 | 1,5     | 20                                        | 60                                                | 1,500                 | —           | —          |
| 5                                 | 2,5     | 20                                        | 60                                                | 2,495                 | — 0,005     | — 0,2      |
| 5                                 | 2,5     | 20                                        | 60                                                | 2,498                 | — 0,002     | — 0,08     |
| 5                                 | 2,5     | 20                                        | 60                                                | 2,500                 | —           | —          |
| 5                                 | 2,5     | 20                                        | 60                                                | 2,499                 | — 0,001     | — 0,04     |
| 5                                 | 2,5     | 20                                        | 60                                                | 2,502                 | + 0,002     | + 0,08     |
| 5                                 | 2,5     | 20                                        | 60                                                | 2,500                 | —           | —          |

—  $\text{ZnCl}_2$  — 80 odstotna raztopina — 400 g  $\text{ZnCl}_2$  puris. in brez vode damo v 800 ml čašo. Dodamo 100 ml vode. Čašo pokrijemo z urnim steklom in malo segrevamo. Mešamo od časa do časa. Paziti moramo, da voda ne hlapi. Ohladimo in napravimo znak, do kam sega tekočina. Nato dodamo 1 g  $\text{KBr}$  in toliko  $\text{HCl}$  (1,19), da je nivo tekočine 1 cm nad znakom. Raztopino močno segrevamo, da se nivo zniža 0,5 cm pod znak. Ohladimo in dodamo vode do značke. Če postane sol pred dodatkom vode testasta, postopamo kot v začetku, tako da počasi segrevamo z urnim steklom pokrito čašo. Raztopino hranimo v steklenici z brušenim zamaškom.  $\text{ZnCl}_2$  raztopina ostane lahko dolgo v prenasitenem stanju; v primeru, da se izločijo kristali, jih lahko raztopimo s segrevanjem steklenice v vroči vodi;

- mravljinčna kislina (98—100 %),
- Fe-reduktum,
- $\text{HCl}$  (1,19),
- $\text{KBr}$  p. a.,
- hidracinsulfat p. a.,

- Na-arzenit —  $\text{As}_2\text{O}_3$  p. a. sušimo dve uri v sušilniku pri  $105^\circ\text{C}$ . Zatehtamo 0,6602 g oksida, topimo v litrski merilni uradno žigosani bučki s 50 ml vode, ki ji dodamo 2 g NaOH p. a. Bučo dopolnimo z vodo na 1000 ml. 1 ml te raztopine odgovarja 0,5 mg As,
- 0,02 n raztopina  $\text{KBrO}_3$  — 0,1392 g  $\text{KBrO}_3$  p. a. raztopimo v vodi, tako da znaša volumen 1 liter.

### Onečiščenja z arzenom

Nekatere od uporabljenih kemikalij vsebujejo majhne količine As. Kemikalije, ki so onečiščene z arzenom, so navedene v tabeli št. 2. V zadnjem

stolpcu je navedeno maksimalno povišanje vrednosti za As zaradi onečiščenja z maksimalno količino navedenega reagenta. Kot je razvidno iz tabele, lahko kemikalije vnesejo največ 0,003 % As, kar znaša pri zatehti jekla 3 g 0,001 % od dobljene vrednosti As. Ta količina pa je že v območju same titracijske napake in smo tudi dejansko dobili pri vseh slepih poizkusih porabo 0 ml. Pri tem izračunavanju nismo upoštevali HCl p. a. Kemika, ker ima nenavadno veliko količino As. Ker smo tudi pri slepem poizkusu s to kislino dobili porabo 0 ml, smatramo, da je podatek za onečiščenje napaden vsaj za en velikostni razred.

Tabela št. 2

| Kemikalija                    | Vrsta   | Količina As v % | D    | ml      | Ustrezni As v % |
|-------------------------------|---------|-----------------|------|---------|-----------------|
| HCl p. a.                     | Kemika  | 0,0003          | 1,19 | max. 70 | 0,024           |
| HCl p. a.                     | Riedel  | 0,00001         | 1,19 | max. 70 | 0,0008          |
| HCl p. a.                     | Merck   | 0,000005        | 1,19 | max. 70 | 0,0004          |
| $\text{HNO}_3$ p. a.          | Riedel  | 0,0000005       | 1,39 | max. 20 | 0,0000015       |
| $\text{HNO}_3$ p. a.          | Merck   | 0,000003        | 1,40 | max. 20 | 0,000045        |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ p. a. | Podnart | max. 0,000003   | 1,84 | max. 5  | 0,0003          |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ p. a. | Riedel  | 0,000003        | 1,84 | max. 5  | 0,0003          |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ p. a. | Merck   | 0,000003        | 1,84 | max. 5  | 0,0003          |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ p. a. | Kemika  | 0,0001          | 1,70 | max. 10 | 0,002           |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ p. a. | Riedel  | 0,0001          | 1,70 | max. 10 | 0,002           |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ p. a. | Merck   | 0,0001          | 1,70 | max. 10 | 0,002           |
| Fe-red. p. a.                 | Riedel  | 0,00005         |      | 3 g     | 0,00015         |
| Fe-red. p. a.                 | Kemika  | 0,00005         |      | 3 g     | 0,00015         |
| Fe-red. p. a.                 | Merck   | 0,00005         |      | 3 g     | 0,00015         |

Titer  $\text{KBrO}_3$  določimo potenciometrično z Na-arzenitom. 2 ml Na-arzenit raztopine iz mikrobirete damo v 150 ml čašo, razredčimo z 60 ml  $\text{H}_2\text{O}$  in dodamo 20 ml HCl (1,19). Titriramo z 0,02 n raztopino  $\text{KBrO}_3$  prav tako iz mikrobirete.

$$\text{Titer je } F = \frac{0,001}{a} = \text{g As}$$

a = poraba  $\text{KBrO}_3$  v ml

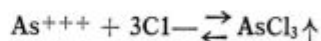
Pri določevanju arzena je potrebno uporabljati oksidacijsko topilo zaradi hlapnega  $\text{AsH}_3$ . V ta namen uporabljamo skoraj vedno solitrno kislino. Ker pa mora biti arzen pri destilaciji v trivalentnem stanju, ga moramo pred destilacijo reducirati. Predhodno pa je potrebna odstranitev nitrata. To dosežemo z uparitvijo do suhega in s praženjem do  $300^\circ\text{C}$  ali z dodajanjem mravljinčne kisline (98—100 %). Odstranitev nitrata z mravljinčno kislino se je pokazala kot zelo zanesljiva, prav tako pa je zelo ugodno, da njen pribitek, ki pri destilaciji preide prav tako v predložko, pri titraciji nima nobenega škodljivega vpliva.

Pred dodatkom mravljinčne kisline dodamo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , da se izognemo izločanju Fe (III) oksihidrata in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ki veže prisotno železo v kompleks.

Potek in zanesljivost destilacije je bil preizkušen s čisto raztopino Na-arzenita.

Destilacija arzena poteka približno takole:

arzen se nahaja v raztopini v trivalentnem stanju, in sicer kot klorid  $\text{AsCl}_3$ , ki vre oziroma destilira pri približno  $130^\circ\text{C}$ . Da bi bila destilacija kvantitativna, mora reakcija potekati v smeri tvorbe  $\text{AsCl}_3$ .



Potek reakcije od leve na desno povzroča že uhajanje hlapnega  $\text{AsCl}_3$  iz sistema. Da bi ta potek še pospešili, vzdržujemo visoko koncentracijo  $\text{Cl}^-$ , ki ga dodajamo kot solno kislino in  $\text{ZnCl}_2$ . Med destilacijo se količina solne kisline stalno zmanjšuje zaradi destilacije HCl. Zadostno koncentracijo  $\text{Cl}^-$  moramo zato vzdrževati z dodatkom  $\text{ZnCl}_2$ , ki deloma vpliva tudi na vrelišče raztopine. Če bi bila v raztopini tudi solitna kislina, bi nam poleg oksidacijskih motenj delno odvzemala tudi  $\text{Cl}^-$  zaradi reakcije med solitrno in solno kislino.

V ta namen smo vzeli več paralelek točno odmerjene raztopine Na-arzenita, dodali 3 g Fe-reduktum in topili s 40 ml  $\text{HNO}_3$  (1 + 1). Izkazalo se je, da je najugodnejša količina  $\text{HNO}_3$ , računano za 3 grame vzorca 40 ml. Vsi nadaljnji poizkusi so bili

delani s to količino  $\text{HNO}_3$ . Pri dodatku  $\text{HNO}_3$  moramo zelo paziti, da ne pride do velike reakcije, v nasprotnem primeru pride lahko do izgub arzena. To preprečimo s hlajenjem bučke, v kateri raztapljamo, in s počasnim dodajanjem  $\text{HNO}_3$ . Po ohladitvi dodamo  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ . Izkuhamo nitrozne pare z dodatkom mravljinčne kisline po kapljicah. Pred destilacijo dodamo 10 ml raztopine  $\text{ZnCl}_2$ , 10 ml  $\text{HCl}$  ter 1 g  $\text{KBr}$  in 1 g hidracinsulfata na 1 g zatehte. Z destilacijo prekinemo, ko doseže temperatura  $135^\circ\text{C}$ . Destilatu dodamo pred titracijo še 10 ml  $\text{HCl}$  (1,19). Rezultati destilacije manjših količin As so razvidni iz tabele št. 3. Z istimi reagenti in z dodatkom Fe-reduktum je bila narejena tudi slepa proba, ki pa ni pokazala pri titraciji nobene porabe  $\text{KBrO}_3$ .

Ako pogledamo vrednosti v tabeli, vidimo, da je povprečna reproducibilnost približno 1,3 %, kar je 10-krat slabše od reproducibilnosti pri sami titraciji. To je seveda popolnoma razumljivo zaradi manjše preciznosti operacije. Toda tudi največja dovoljena odstopanja so dva do trikrat manjša od dopustnih odstopanj po mednarodnih predpisih za arbitražno določevanje arzena v jeklu.

Tabela št. 3

| Dodani mg<br>As | Zatehta<br>Fe v g | Dodatek<br>$\text{HNO}_3$ (1+1)<br>v ml | Dobljene<br>vrednosti<br>As v mg | mg     | %   |
|-----------------|-------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|--------|-----|
| 2               | 3                 | 40                                      | 2.05                             | + 0.05 | 2.5 |
| 2               | 3                 | 40                                      | 2.02                             | + 0.02 | 1.0 |
| 1               | 3                 | 40                                      | 1.02                             | + 0.02 | 2.0 |
| 1               | 3                 | 40                                      | 1.01                             | + 0.01 | 1.0 |
| —               | 3                 | 40                                      | —                                | —      | —   |
| 1               | 3                 | 40                                      | 1.00                             | —      | —   |

#### DOLOČEVANJE ARZENA V PRISOTNOSTI MOTEČIH ELEMENTOV

Iz literaturnih podatkov in kemijskih lastnosti elementov se da sklepati, da bi utegnili določevanje As motiti le tisti elementi, ki dajo kloride, hlapne pri nizkih temperaturah. Ti elementi so antimon in kositer. Lastnosti pripadajočih kloridov so razvidne iz priložene tabele št. 4. Če pregledamo vrednosti v stolpcu za vrelišče, vidimo, da bi nas lahko močno motila  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$  ter deloma  $\text{SbCl}_5$ . Prva dva imata sicer zelo nizko vrelišče, toda ne motita, ker destiliramo iz močno redukcijskega medija, ki ga dosežemo z dodatkom hidracinsulfata in na ta način preprečimo tvorbo  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{SnCl}_4$ . Poleg tega bi v višji valentni obliki ome-

njena elementa tudi ne motila pri oksidimetrični titraciji. Moti nas torej lahko edino  $\text{SbCl}_3$ , ki bi utegnil imeti pri  $135^\circ\text{C}$  že znatni parni tlak.

Kot je razvidno iz postopka s čisto raztopino, se As (III) popolnoma izloči, kakor hitro doseže temperaturo  $135^\circ\text{C}$ . Že pri tem temperaturnem območju ima Sb (III) klorid tolik parni tlak, da pride deloma v predložko, kar je bilo s poizkusi ugotovljeno. Ugotoviti bi bilo treba še kvantitativne odnose.

Preden pa preidemo na ugotavljanje količin antimona, ki se destilira pri danih pogojih destilacije, moramo ugotoviti, kako se obnaša Sb (III) pri titraciji. V ta namen smo titrirali različne količine Sb (III) pod točno istimi pogoji kot prej As (III). Poizkusi so pokazali, da se da tudi Sb (III) pod temi pogoji kvantitativno stitirati, vendar traja titracija zelo dolgo in tudi vrednosti dobljenih potencialov nekoliko variirajo. Reakcija oksidacije Sb (III) v Sb (V) s  $\text{KBrO}_3$  poteka namreč pri sobni temperaturi zelo počasi in se potencial vzpostavlja po vsakem dodatku tudi po 10 minut, kar zelo podaljša čas titracije in zmanjšuje točnost meritev. Če hitro titriramo, dobimo prenizke rezultate, in sicer tem nižje, čim manjša je koncentracija Sb. Čas vzpostavljanja potenciala je namreč obratno sorazmeren koncentraciji Sb. Pri koncentracijah antimona pod 1 mg se lahko zgodi, da ga pri titraciji, posebno v prisotnosti arzena, sploh ne zaznamo. Zato tudi pri določevanju Sb titrirajo pri zvišani temperaturi, in sicer pri  $60^\circ\text{C}$ . Tudi naši poizkusi so pokazali, da poteka titracija Sb (III) pri  $60^\circ\text{C}$  hitro in točno. Dobljene vrednosti za ustrezne potenciale so točne in tudi preskok je jasen in dovolj velik, kar je razvidno iz tabele št. 5 in slike št. 2.

Iz gornjega je jasno, da bomo v mešanici As (III) + Sb (III) titrirali njuno vsoto. Če bomo hoteli titrirati hitro in točno, bomo morali titrirati pri  $60^\circ\text{C}$ . Zaradi tega je bilo potrebno poizkusiti tudi titracijo As (III) pri  $60^\circ\text{C}$ . Poizkusi so pokazali, da poteka titracija prav tako dobro in z isto natančnostjo kot pri sobni temperaturi. Zaradi tega tudi ne navajamo podrobnih rezultatov. S tem imamo obenem tudi metodo za kontrolo količin Sb, ki nam bo potrebna pri preizkusih destilacije Sb ter mešanice As in Sb.

Za kvantitativno ugotovitev količin antimona, ki sodestilira pri pogojih destilacije arzena, smo napravili dve seriji poizkusov: v prvi seriji smo pod pogoji, navedenimi pri destilaciji arzena destilirali 1 do 5 mg samega antimona in v destilatu določili antimon s titracijo pri  $60^\circ\text{C}$ ; v drugi seriji smo napravili isti poizkus, samo da smo pri tem predestilirali tudi 1 mg As. Rezultati so razvidni iz tabele št. 6 in diagrama na sliki 3, ter tabele 7 in diagrama na sliki 4.



Tabela št. 4

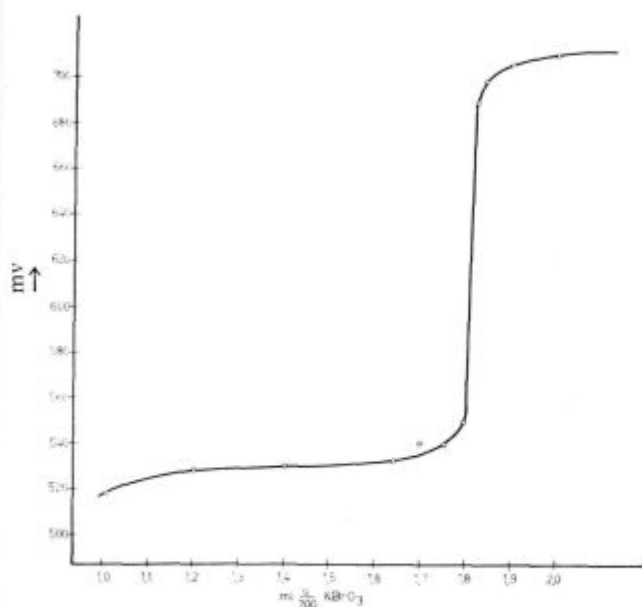
| Formula                                   | Mol. teža | Kristal                      | Spec. teža     | Tal. °C | Vrel. °C | Topnost v mrzli vodi                        | Obstojen         | Topen v topli vodi | Topen v                                      |
|-------------------------------------------|-----------|------------------------------|----------------|---------|----------|---------------------------------------------|------------------|--------------------|----------------------------------------------|
| $\text{SbCl}_3$                           | 228,13    | brezbarvni romb kristali     |                | 73,4    | 223      | v 100 ml 601,6 pri 0° C—80° C neskon. topen |                  |                    | v alk., HCl vin. kisl. $\text{CS}_2$         |
| $\text{SbCl}_5$                           | 299,05    | tekoč ali monoklinski krist. | 2,336 (tekoč.) | 2,8     | 140      | razpade                                     |                  | razp.              | HCl, vinski kislini                          |
| $\text{AsCl}_3$                           | 181,28    | oljna tekočina ali iglice    | 2,163 (tekoč.) | —18     | 130      | razpade                                     |                  | razp.              | HBr, HCl, $\text{PCl}_3$ , alk., etru        |
| $\text{AsCl}_5$                           | 252,20    | brezbarvni                   |                | —40     |          |                                             | obst. vp. hidro. |                    |                                              |
| $\text{SnCl}_2$                           | 189,61    | svetli romb. kristali        | 3,393          | 246     | 623      | 83,9 g in razpade                           |                  | 269,8 g razp.      | alk., et., aceton, piridinu, etil-met. acet. |
| $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 225,65    | svetli monoklinski krist.    | 2,710          | 37,7    |          | 118,7 g                                     |                  | nesk. t. razp.     | alk., et., aceton, led. ocet.                |
| $\text{SnCl}_4$                           | 260,53    | brezbarv. razt.              | 2,232          | —33     | 114      | topen                                       | razp.            |                    | etru                                         |
| $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 314,58    | monoklinski kr.              |                | 80      |          | topen                                       | 64—83            |                    |                                              |
| $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 332,59    | moten                        |                |         |          | topen                                       | 56—63            |                    |                                              |
| $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 350,61    | monoklinski kr.              |                |         |          | topen                                       | 19—56            |                    |                                              |

Tabela št. 5

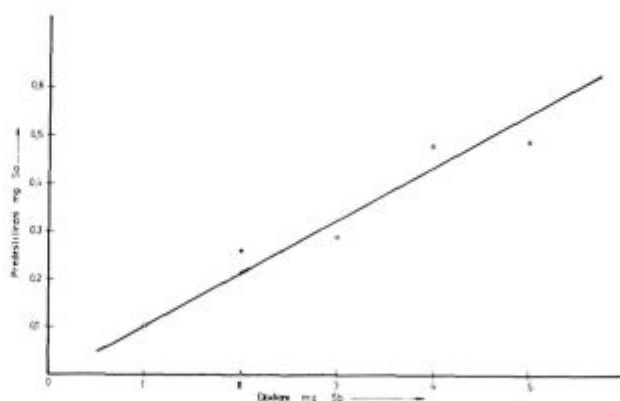
| ml raztopine standarda | mg Sb | dobljene vrednosti Sb v mg | $\Delta$ mg |
|------------------------|-------|----------------------------|-------------|
| 2                      | 1     | 1.003                      | + 0.003     |
| 1                      | 0.5   | 0.4995                     | — 0.0005    |
| 1                      | 0.5   | 0.5008                     | + 0.0008    |
| 2                      | 1     | 1.0025                     | + 0.0025    |

Tabela št. 6

| Dodani Sb v mg | Predestilirani Sb v mg | Predestilirani Sb v % |
|----------------|------------------------|-----------------------|
| 1              | 0.105                  | 10.5                  |
| 2              | 0.26                   | 13.0                  |
| 3              | 0.29                   | 9.6                   |
| 4              | 0.48                   | 12.4                  |
| 5              | 0.49                   | 9.8                   |



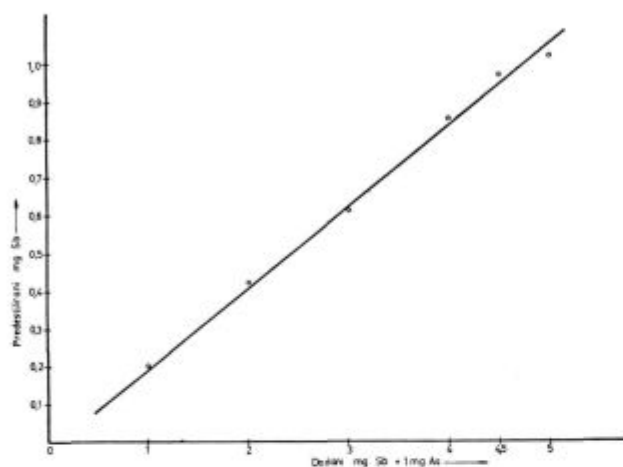
Slika 2



Slika 3

Tabela št. 7

| Dodani Sb v mg<br>+ 1 mg As | Predestilirani<br>Sb v mg | Predestilirani<br>Sb v % |
|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 5                           | 1.02                      | 20.4                     |
| 2                           | 0.42                      | 21.0                     |
| 3                           | 0.61                      | 20.3                     |
| 4                           | 0.85                      | 21.4                     |
| 4.5                         | 0.97                      | 21.5                     |
| 1                           | 0.20                      | 20.0                     |



Slika 4

Iz prve tabele in diagrama je razvidno, da pri pogojih destilacije arzena destilira okrog 10% antimona. Ta količina je precej nekonstantna ter kaže, da ni odvisna od količine antimona. Iz druge tabele in diagrama pa razberemo, da se je pri skupni destilaciji antimona in 1 mg arzena povečala količina antimona v destilatu na dvojno količino, t. j. okrog 20%. Količina predestilirane antimona v prisotnosti arzena je tudi znatno konstantnejša kot v prvi seriji poizkusov in tudi ni odvisna od količine antimona. Druga serija poizkusov pa nam kaže tudi zanimivo ugotovitev, da je količina predestilirane antimona verjetno odvisna od količine prisotnega arzena. Iz tabele 7 vidimo, da je procent predestilirane antimona sicer višji, toda neodvisen od razmerja As : Sb v območju 1 : 5 do 1 : 1. Tu je vpliv arzena na destilacijo antimona konstanten. Postavlja se vprašanje, kakšen je ta vpliv pri večjih vrednostih razmerja As : Sb.

Da bi ugotovili zgoraj omenjeni vpliv na destilacijo antimona, smo napravili serijo poizkusov z destilacijo 1 mg antimona v prisotnosti 2 do 5 mg arzena. Rezultate prikazuje tabela št. 8.

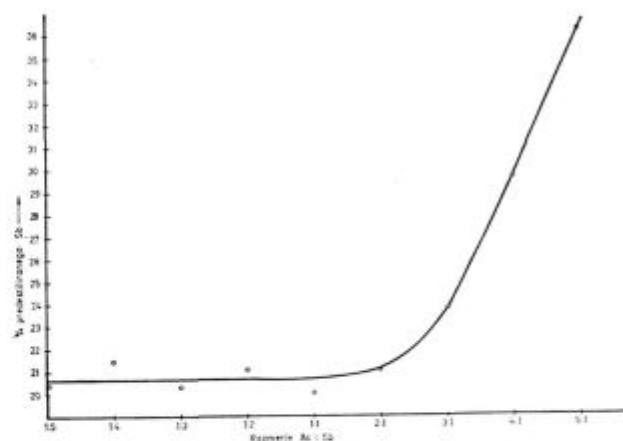
Rezultati iz tabele 7 in 8 so združeno prikazani na diagramu (slika 5). Ta diagram približno prikazuje odvisnost količine predestilirane antimona od razmerja As : Sb. Vrednosti niso zelo točne zaradi močne odvisnosti od pogojev destilacije in sorazmerno majhnih količin antimona. Iz diagrama vidimo, da je vpliv arzena na destilacijo anti-

mona konstanten nekako do razmerja As : Sb = 2 : 1, proti večjim vrednostim razmerja pa procent sodestiliranega antimona postopoma narašča.

Če pregledamo celotno poglavje o določevanju arzena poleg antimona z destilacijo pri 135° C in potenciometrično titracijo s  $\text{KBrO}_3$ , pridemo do naslednjih zaključkov:

Tabela št. 8

| Dodani As v mg<br>+ 1 mg Sb | Predestilirani<br>Sb v mg | Predestilirani<br>Sb v % |
|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 2                           | 0.21                      | 21.0                     |
| 3                           | 0.238                     | 23.8                     |
| 4                           | 0.296                     | 29.6                     |
| 5                           | 0.362                     | 36.2                     |



Slika 5

— Pri destilaciji arzena sodestilira vedno tudi nekaj antimona. Količina antimona, ki sodestilira, ni dovolj reproducibla. Poleg tega je deloma odvisna od razmerja As : Sb. Od razmerja 1 : 5 do 2 : 1 se predestilira okrog 20% antimona, do razmerja 5 : 1 pa naraste ta količina skoraj na dvojno. Antimon bo torej motil določevanje arzena, tudi če ga je manj kot arzena.

— Predestilirani antimon moti potenciometrično titracijo arzena in ga zaradi premajhne razlike v potencialih ne moremo ločiti z dvojnimi skokom potenciala. Veliko manjša hitrost oksidacije Sb (III) pri sobni temperaturi nam sicer omogoča delno izključitev njegovega vpliva pri hitri titraciji arzena, vendar pri tem tako močno pade natančnost določitve arzena, da ni več uporabna za arbitražne določitve.

— Pri določevanju v kompliciranih raztopinah jekla pa bodo ti vplivi in odvisnosti še mnogo večje in še bolj nekonstantne, iz česar jasno sledi, da je treba za arbitražno določevanje najti druge pogoje destilacije, ki bi omogočili kvantitativnejšo ločitev As in Sb.

## DESTILACIJA ARZENA PRI NIŽJI TEMPERATURI

Za ločitev arzena in antimona pri danem redu velikosti moramo ostati pri destilaciji, ker je kljub vsemu to najugodnejša metoda. Da pa bi dosegli kvantitativnejšo ločitev arzena in antimona, je že avtor prvotne metode H. Ploum predlagal, da bi destilacijo končali pri nižji temperaturi, in sicer pri 120° C. Pri tej temperaturi se parni tlak antimona že močno zmanjša in je njegova sodestilacija zelo malo verjetna. Da pa bi pospešili kvantitativnost tvorbe  $\text{AsCl}_3$  in s tem vplivali na kvantitativnost destilacije samega arzena, moramo dodati večje količine solne kisline. Dodatek solne kisline zato povečamo od prvotnih 10 ml na 50 ml.

Pri novih pogojih moramo zopet najprej ugotoviti kvantitativnost destilacije arzena. V ta namen smo pri novih pogojih, ki so navedeni v tabeli št. 9, destilirali različne količine As in določili predestilirano količino arzena z nam že znano potenciometrično titracijo s  $\text{KBrO}_3$ . Rezultati teh poizkusov so zbrani v zgoraj omenjeni tabeli. Navedene vrednosti so srednja vrednost štirih paralelek. Paralelke se razlikujejo med seboj največ za 0,3 %. Določen je tudi slepi poizkus, ki pade v velikost napake in ga nadalje nismo upoštevali. Tabela jasno kaže, da se tudi pri 120° C arzen kvantitativno destilira in da znaša povprečno odstopanje okrog 0,5 %. Če primerjamo to vrednost z enakimi poizkusi pri 135° C (glej tabelo št. 3), vidimo, da je reproducibilnost celo več kot dvakrat boljša.

Naslednja ugotovitev, ki je bila potrebna, je bila namenjena vprašanju, kako se v teh pogojih obnaša sam antimon. V ta namen smo predestilirali 1–5 mg Sb. Rezultate prikazuje tabela 10. Vrednosti v tabelah nam potrjujejo, da se pri 120° C antimon praktično ne destilira, saj padejo odstopanja v red velikosti odstopanj samih meritev.

Tabela št. 9

| Dodani As v mg | Fe v g | HCl v ml pred destil. | Končna temperatura destilacije | Dobljene vrednosti za As v mg | $\Delta$ mg | $\Delta$ % |
|----------------|--------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------|------------|
| 0              | 3      | 50                    | 120°                           | 0,0014                        | 0,0014      | 0,2        |
| 1              | 3      | 50                    | 120                            | 1,001                         | 0,001       | 0,1        |
| 2              | 3      | 50                    | 120                            | 2,010                         | 0,01        | 0,5        |
| 3              | 3      | 50                    | 120                            | 3,020                         | 0,02        | 0,7        |
| 4              | 3      | 50                    | 120                            | 4,015                         | 0,015       | 0,4        |
| 5              | 3      | 50                    | 120                            | 5,060                         | 0,060       | 1,0        |

Tabela št. 11

| Dodani As v mg | Dodani Sb v mg | HCl v ml pred destil. | Končna temperatura destilacije | Dobljene vrednosti za As v mg | $\Delta$ mg | $\Delta$ % |
|----------------|----------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------|------------|
| 0              | 0              | 50                    | 120°                           | 0,0014                        | 0,0014      | 0,2        |
| 5              | 1              | 50                    | 120                            | 5,010                         | 0,010       | 0,2        |
| 5              | 2              | 50                    | 120                            | 5,015                         | 0,015       | 0,3        |
| 5              | 3,5            | 50                    | 120                            | 5,025                         | 0,025       | 0,5        |
| 5              | 5              | 50                    | 120                            | 5,050                         | 0,050       | 1,0        |

Tabela št. 10

| Dodani Sb v mg | Fe v g | HCl v ml pred destil. | Končna temperatura destilacije | Dobljene vrednosti za Sb v mg | $\Delta$ mg | $\Delta$ % |
|----------------|--------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------|------------|
| 0              | 3      | 50                    | 120°                           | 0,0014                        | 0,0014      | 0,2        |
| 1              | 3      | 50                    | 120                            | 0,0018                        | 0,0018      | 0,2        |
| 2              | 3      | 50                    | 120                            | 0,0026                        | 0,0026      | 0,1        |
| 3,5            | 3      | 50                    | 120                            | 0,0014                        | 0,0014      | 0,1        |
| 5              | 3      | 50                    | 120                            | 0,0020                        | 0,0020      | 0,1        |

Ker smo pri destilaciji pri 135° C ugotovili, da je količina sodestiliranega antimona odvisna od razmerja As : Sb, smo tudi tu poizkusili določiti vpliv arzena na sodestilacijo antimona. Delali smo samo v območju razmerja 1 : 1 do 5 : 1, ker je bila odvisnost tu največja. Destilirali smo po 5 mg arzena v prisotnosti 1 do 5 mg antimona. Rezultate prikazuje tabela št. 11. Tu je sicer opazno malenkostno dviganje rezultatov v smeri večjih količin antimona, ki pa je znatno manjše od dopustnih odstopanj pri arbitražnem določevanju arzena in je lahko povsem slučajno. Dobljene vrednosti so srednje vrednosti štirih paralelek.

Na podlagi poizkusov destilacije pri 120° C in dodatka 50 ml solne kisline pridemo do naslednjih zaključkov:

— Destilacija arzena pri teh pogojih je kvantitativna in poteka enako hitro, kot destilacija pri 135° C. Možno je doseči celo boljšo reproducibilnost.

— Pri danih pogojih destilacije se antimon praktično ne destilira, tudi če ga je petkrat manj kot arzena. Pri nižjih razmerjih pa itak vidimo iz prejšnje tabele št. 10, da sam antimon praktično ne destilira.

— Destilacijo je mogoče izvesti zelo natančno in z veliko reproducibilnostjo, iz česar lahko sklepamo, da je metoda uporabna za arbitražno določevanje arzena v jeklu.

## DOLOČEVANJE ARZENA V NIZKO LEGIRANIH JEKLIH

Za določevanje arzena v nizko legiranih jeklih smo si izbrali navadno ogljično jeklo približno sledeče sestave:

|      |      |      |       |
|------|------|------|-------|
| C    | Mn   | Si   | P     |
| 0,60 | 0,60 | 0,25 | 0,040 |

V odvisnosti od procenta arzena vzamemo različne zatehte, ki jih topimo v solitrni kislini (1 + 1).

| % As       | Zatehta v g | HNO <sub>3</sub> (1 + 1) v ml |
|------------|-------------|-------------------------------|
| 0,005—0,02 | 5           | 60                            |
| 0,02 —0,05 | 3           | 40                            |
| 0,05 —0,2  | 1           | 20                            |

Probo zatehtamo v destilacijsko bučko. Kislino dodajamo po porcijah skozi majhen lijak, ki je na vrhu destilacijske bučke. V začetku hladimo, da ne pride do preveč burne reakcije, nato segrevamo. Ohladimo, dodamo vrelne kroglice in 15 ml mešanice H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in zmešamo. Segrevamo skoraj do vrenja in razkrojimo HNO<sub>3</sub> z dodatkom mravljinčne kisline po kapljicah, ker je reakcija burna. Razkroj nitrata je končan, ko prenehajo izhajati rjave nitrozne pare. Bučko odstavimo, kakor hitro ni več NO<sub>2</sub> par.

Ohladimo do 30° C, dodamo 10 ml ZnCl<sub>2</sub>, 50 ml HCl (1,19) in speremo lij in obrus z najmanjšo možno količino vode. Nato dodamo 1 g KBr in 1 g hidracinsulfata na 1 g zatehte. Sestavimo aparaturu. Obruse namažemo z 2—3 kapljicami H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1,7), da lahko takoj po destilaciji aparaturu razstavimo, v nasprotnem primeru moramo čakati, da se ohladi do sobne temperature. V predložko damo 10 ml H<sub>2</sub>O, tako da lijak sega v tekočino, vključimo hladilno vodo. Čaša, v kateri je predložka, je do polovice napolnjena z vodo. Vključimo grelec in destiliramo. Destilacija je končana, ko doseže temperatura 120° C. Izključimo grelec in razstavimo obrus, ki spaja hladilnik in pretočno cev, tako da lahko pride zrak v bučo. Speremo hladilnik in lijak z vodo in odstavimo predložko. Pred vsako uporabo speremo hladilnik s kromžvepleno kislino. Destilat titriramo s KBrO<sub>3</sub>. Rezultate izračunamo po sledeči formuli:

$$\% \text{ As} = \frac{f \cdot b \cdot 100}{E}$$

f = titer raztopine KBrO<sub>3</sub>

b = poraba KBrO<sub>3</sub> v ml

E = zatehta

Tabela št. 12 nam prikazuje rezultate, dobljene pri tem postopku. Da bi ugotovili reproducibilnost postopka, smo napravili deset paralelnih določitev As v enem samem vzorcu kvalitete C-60. Rezultate prikazuje tabela št. 12.

Če analiziramo podatke v tabeli, vidimo, da je povprečni rezultat desetih določitev 0,025<sub>8</sub> % As; največja razlika je 0,0014 %, kar je 5,4 % od dob-

ljene povprečne vrednosti. Reproducibilnost rezultatov se torej giblje v območju ± 2,7 %, kar je izredno dobro.

Najboljši vpogled v reproducibilnost pa nam daje srednje odstopanje srednje vrednosti σ, ki znaša v danem primeru ± 0,0005 %. Reproducibilnost je torej odlična.

Tabela št. 12

| Zap. št. | Štev. vzorca | Kvaliteta | Zatehta v g | ml HCl pred destilacijo | Končna temp. dest. °C | % As               |
|----------|--------------|-----------|-------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|
| 1        | 60           | C-60      | 3           | 50                      | 120                   | 0,025 <sub>5</sub> |
| 2        | 60           | C-60      | 3           | 50                      | 120                   | 0,025 <sub>9</sub> |
| 3        | 60           | C-60      | 3           | 50                      | 120                   | 0,026 <sub>6</sub> |
| 4        | 60           | C-60      | 3           | 50                      | 120                   | 0,025 <sub>3</sub> |
| 5        | 60           | C-60      | 3           | 50                      | 120                   | 0,026 <sub>8</sub> |
| 6        | 60           | C-60      | 3           | 50                      | 120                   | 0,026 <sub>0</sub> |
| 7        | 60           | C-60      | 3           | 50                      | 120                   | 0,025 <sub>5</sub> |
| 8        | 60           | C-60      | 3           | 50                      | 120                   | 0,025 <sub>4</sub> |
| 9        | 60           | C-60      | 3           | 50                      | 120                   | 0,025 <sub>3</sub> |
| 10       | 60           | C-60      | 3           | 50                      | 120                   | 0,025 <sub>6</sub> |
|          |              |           |             |                         |                       | 0,258 : 10         |
|          |              |           |             |                         |                       | 0,025 <sub>8</sub> |

## DOLOČEVANJE ARZENA V VISOKO LEGIRANIH JEKLIH

Za določevanje arzena v srednje in visoko legiranih jeklih lahko uporabimo isti postopek destilacije in titracije. Težave nastanejo edino pri raztapljanju, ker ta jekla večinoma niso topna v solitrni kislini in vsebujejo poleg najosnovnejših elementov še dodatke, kot so: molibden, krom, vanadij, volfram, kobalt itd. Ker moramo iz znanih razlogov uporabljati oksidacijsko topilo, pride v poštev le mešanica HCl in KClO<sub>3</sub> ali pa zlatotopka. Za večino legiranih jekel se je kot zelo dobro pokazala zlatotopka, ki smo jo uporabljali pri vseh nadaljnjih raztapljanjih. Mešanico HCl in KClO<sub>3</sub> smo uporabljali le za nerjaveča jekla, ki so netopna v zlatotopki.

Zatehtamo v odvisnosti od vsebnosti arzena v destilacijsko bučko, dodamo po porcijah 75 ml zlatotopke in po potrebi tudi hladimo. Segrejemo skoraj do vrenja, pri tem pa moramo paziti, da ne ostanejo neraztopljeni karbidi. Eventualno nastala oborina volframove kisline v destilacijski bučki ne moti. Odstavimo, dodamo vrelne kroglice in 15 ml mešanice H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Kuhamo, da izžene ves klor. Nato z dodatkom mravljinčne kisline uničimo prebitno HNO<sub>3</sub> in postopamo tako kot pri postopku za nizko legirana jekla. Prav tako se tudi pri nadaljnjem delu in pri dodatku reagentov poslužujemo pravila in postopka za nizko legirana jekla.

Za določitev reproducibilnosti smo določili arzen desetkrat v istem vzorcu, enako kot pri nizko legiranih jeklih. Tokrat smo izbrali vzorec brzoreznega jekla BRC s približno sledečo sestavo:



Tabela št. 13

| Zap. št. | Št. vzorca | Kvaliteta | Zatehta v g | ml HCl oflacijo od para | temp. dest. — °C | % As               |
|----------|------------|-----------|-------------|-------------------------|------------------|--------------------|
| 1        | 36         | BRC       | 3           | 50                      | 120              | 0,030 <sub>7</sub> |
| 2        | 36         | BRC       | 3           | 50                      | 120              | 0,029 <sub>4</sub> |
| 3        | 36         | BRC       | 3           | 50                      | 120              | 0,030 <sub>3</sub> |
| 4        | 36         | BRC       | 3           | 50                      | 120              | 0,029 <sub>2</sub> |
| 5        | 36         | BRC       | 3           | 50                      | 120              | 0,028 <sub>9</sub> |
| 6        | 36         | BRC       | 3           | 50                      | 120              | 0,029 <sub>5</sub> |
| 7        | 36         | BRC       | 3           | 50                      | 120              | 0,028 <sub>7</sub> |
| 8        | 36         | BRC       | 3           | 50                      | 120              | 0,029 <sub>1</sub> |
| 9        | 36         | BRC       | 3           | 50                      | 120              | 0,029 <sub>2</sub> |
| 10       | 36         | BRC       | 3           | 50                      | 120              | 0,029 <sub>1</sub> |
|          |            |           |             |                         |                  | 0,294 : 10         |
|          |            |           |             |                         |                  | 0,029 <sub>4</sub> |

| C    | Si   | Mn   | P + S | Cr   | W     | Mo   | V    | Co  |
|------|------|------|-------|------|-------|------|------|-----|
| 0,75 | 0,25 | 0,30 | 0,040 | 4,50 | 18,50 | 0,75 | 1,60 | 5,0 |

Pripomniti moramo, da je v tem pogledu to ena izmed analitsko najtežjih kvalitet. Rezultati, dobljeni pri tej kvaliteti, so razvidni iz tabele št. 13.

Iz tabele je razvidno, da je poprečni rezultat desetih določitev 0,029<sub>4</sub> % As, največja razlika je 0,002 %, kar je 6,8 % od dobljene poprečne vrednosti. Reproducibilnost rezultatov se torej giblje v območju  $\pm 3,4$  %, kar je malenkost slabše od rezultatov, dobljenih pri nizko legiranih jeklih. Še natančneje vidimo to iz srednjega odstopanja srednje vrednosti, ki je v tem primeru  $\sigma = \pm 0,0006$  %.

### ZUSAMMENFASSUNG

Bei Einführung der Destillationsmethode zur Arsenbestimmung im Stahl nach H. Ploum untersuchten wir den Einfluss von Antimon auf die Bestimmung und die Destillation von Arsen in Anwesenheit von Antimon bei Temperaturen von 135° und 120° C. Wir bestimmten den Bereich der Verhältnisse AS — Sb, in welchen Antimon in Bezug auf die Genauigkeit der Bestimmung nicht stört.

Die Methode gab sehr gute Resultate, was aus der gewonnenen  $\sigma$  ersichtlich ist, die sich zwischen 0,0005 bis 0,001 % bewegt und ist für Arbitragebestimmung von Arsen in unlegierten, niedriglegierten und hochlegierten Stählen verwendbar ist.

### SUMMARY

In applying the distillation method for As determination in steel after H. Ploum, the influence of Sb upon the determination and the distillation at 135° and 120° C in presence of Sb was investigated. The range of the ratio As-Sb was determined where Sb does not interfere with respect to the accuracy of determination.

Using this method good results were obtained as shown by  $\sigma$  which varies from 0,0005 to 0,001 % at the normal level of As concentration in steel. The method can be used for arbitral determinations in plain, low alloyed and high alloyed steels.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При разработке дистилляционного метода определения As в стаали по Ploum-у испытано влияние Sb на определение и дистилляцию As при темп. 120—135°. Определён интервал соотношения As-Sb в котором Sb не влияет на точность определения

As. Метод дал очень хорошие результаты; ошибка находится в пределах 0,0005—0,001 %, т. е. применим для арбитражного анализа определения As в нелегированной, низко- и высоколегированной стали.