

INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-86
	Analiza chemiczna rud i odpadów cynkowo-ołowiowych	0818-01/11
	Oznaczenie zawartości manganu	
		Grupa katalogowa 0139

1. METODA SPEKTROFOTOMETRYCZNA

1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym i azotowym, oddzielenie ołowiu w postaci siarczanu, utlenienie dwuwartościowego manganu do nadmanganianu za pomocą nadjodanu potasowego i spektrofotometryczny pomiar absorpcji roztworu przy długości fali 530 nm.

1.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy (1,4).
- b) Kwas solny (1,18).
- c) Kwas siarkowy (1,83) i roztwór 1+1.
- d) Kwas fosforowy (1,7), roztwór 1+1.
- e) Nadjodan potasowy.
- f) Azotyn sodowy, roztwór 2%(m/V).
- g) Wzorcowy roztwór manganu: 0,100 g manganu o zawartości minimum 99,99% Mn w postaci drutu lub blachy rozpuścić w 20 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu zawiera 0,1 mg manganu.

1.3. Aparatura. Spektrofotometr lub fotokolorymetr z wyposażeniem do pracy w zakresie widzialnym.

1.4. Wykonanie oznaczania

1.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do sześciu zlewek pojemności 150 cm³ odmierzyć: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 i 5,0 cm³ wzorcowego roztworu manganu. Dodać po 3 cm³ kwasu siarkowego, 10 cm³ roztworu kwasu fosforowego i wody do objętości 90 cm³. Zawartość zlewek ogrzać do temperatury około 70°C, dodać po 0,3 g nadjodanu potasowego i postępować dalej wg 1.4.2. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

1.4.2. Przebieg analizy. Odważkę próbki o masie wg tabl. 1 umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, dodać odpowiednio 10 ÷ 30 cm³ kwasu azotowego i ogrzewać do całkowitego rozłożenia próbki. Zawartość zlewki ochłodzić, dodać 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego i odparować do pojawienia się obfitych par bezwodnika kwasu siarkowego. Zlewkę ostudzić, ścianki opłukać 10 ÷ 15 cm³ wody i ponownie ogrzewać do wydzielenia się bezwodnika kwasu siarkowego. Następnie całość ochłodzić, dodać 20 cm³ wody, ogrzać prawie do wrzenia, po czym zlewkę odstawić do ziębienia pod strumieniem zimnej wody. Osad siarczanu ołowiowego

odsączyć przez twardy sączek do zlewki pojemności 150 cm³ i przemyć kilka razy zimną wodą tak, aby końcowa objętość przesączu wynosiła 50 ÷ 60 cm³. Przy zawartości manganu w analizowanej próbce powyżej 0,1%, przesącz przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Do przeprowadzenia barwnej reakcji utleniania manganu dwu- do siedmiowartościowego pobrać objętość roztworu wg tabl. 1 i umieścić w zlewce pojemności 150 cm³.

Tablica 1

Zawartość manganu %	Odważka g	Objętość roztworu pobranego do oznaczania cm ³
od 0,005 do 0,025	2	całość
powyżej 0,025 do 0,05	1	całość
powyżej 0,05 do 0,1	0,5	całość
powyżej 0,1 do 0,5	0,5	20
powyżej 0,5 do 5,0	0,5	5

Do roztworu dodać 3 cm³ kwasu siarkowego, 10 cm³ roztworu kwasu fosforowego, wody do objętości 90 cm³ i całość ogrzać do temperatury około 70°C, a następnie dodać 0,3 g nadjodanu potasowego, doprowadzić do wrzenia i w tej temperaturze utrzymywać przez 10 min. Dodać jeszcze 0,2 g nadjodanu potasowego i gotować przez dalsze 4 ÷ 5 min. Zawartość zlewki ochłodzić, przelać do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorpcję roztworu w kuwetach odpowiedniej grubości, przy długości fali 530 nm w odniesieniu do roztworu analizowanego zredukowanego 2-3 kroplami roztworu azotynu sodowego.

Zawartość manganu odczytać z krzywej wzorcowej.

1.5. Obliczanie wyników. Zawartość manganu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

- m_1 — zawartość manganu odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- m — odważka próbki odpowiadająca pobranej objętości roztworu, g.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metali Nieżelaznych dnia 9 grudnia 1986 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1987 r.
(Dz. Norm i Miar nr 3/1987, poz. 10)

1.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości manganu:

od 0,005 do 0,010%	—	0,001%,
powyżej 0,010 do 0,05%	—	0,003%,
powyżej 0,05 do 0,1%	—	0,005%,
powyżej 0,1 do 0,5%	—	0,02%,
powyżej 0,5 do 5,0%	—	0,05%.

2. METODA ABSORPCJI ATOMOWEJ

2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczanie próbki w kwasie solnym i azotowym, rozcieńczenie wodą do odpowiedniej objętości i pomiar absorpcji atomowej ze słabo kwaśnego roztworu przy długości fali rezonansowej 279,5 nm w redukującym płomieniu acetylen-powietrze.

2.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,18) i roztwór 1+5.
- Kwas azotowy (1,4).

c) Wzorcowy roztwór manganu: 0,100 g manganu o zawartości minimum 99,99% Mn, w postaci drutu lub blachy rozpuścić w 10 cm³ kwasu azotowego, odparować do wilgotnej pozostałości, dodać 25 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu zawiera 100 µg manganu.

2.3. Aparatura. Spektrometr do absorpcji atomowej ze źródłem promieniowania charakterystycznego dla manganu, płomień acetylen-powietrze.

2.4. Wykonanie oznaczania

2.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do ośmiu kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ odmierzyć: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 i 10,0 cm³ wzorcowego roztworu manganu. Do każdej kolby dodać po 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1+5), dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Seria roztworów wzorcowych obejmuje zakres stężeń od 1 ÷ 10 µg Mn/cm³. Zmierzyć absorpcję atomową manganu przed i po pomiarze absorpcji roztworów badanych.

2.4.2. Przebieg analizy. Odważkę próbki o masie wg tabl. 2 umieścić w zlewce pojemności 400 cm³ i rozpuścić odpowiednio w 10 ÷ 30 cm³ kwasu solnego i 5 ÷ 10 cm³ kwasu azotowego. Zawartość zlewki odparować do wilgotnej pozostałości, dodać 10 cm³ kwasu solnego i ponownie odparować do gęstości syropu.

Następnie dodać 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1+5), 10 cm³ wody i ogrzać do wrzenia w celu rozpuszczenia wydzielonych soli. Zależnie od zawartości manganu w analizowanej próbce roztwór ze zlewki przenieść do odpowiedniej kolby pomiarowej wg tabl. 2, dodać po 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1+5) na każde 100 cm³ objętości końcowej, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Tablica 2

Zawartość manganu %	Odważka g	Pojemność kolby pomiarowej cm ³
od 0,001 do 0,05	2	100
powyżej 0,05 do 0,1	1	100
powyżej 0,1 do 0,25	1	250
powyżej 0,25 do 0,5	1	500
powyżej 0,5 do 1,0	0,5	500
powyżej 1,0 do 5,0	0,5	500 20/100

Zmierzyć absorpcję atomową manganu równolegle z roztworami wzorcowymi w warunkach podanych w instrukcji roboczej dla danego aparatu. Zawartość manganu odczytać z krzywej wzorcowej.

2.5. Obliczanie wyników. Zawartość manganu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(c - c_1) \cdot V}{10000 \cdot m} \quad (2)$$

w którym:

- c — stężenie manganu w roztworze badanej próbki, µg/cm³,
- c_1 — stężenie manganu w roztworze ślepej próby, µg/cm³,
- V — objętość roztworu, cm³,
- m — odważka próbki odpowiadająca odebranej części roztworu, g.

2.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości manganu:

od 0,001 do 0,005%	—	0,0005%,
powyżej 0,005 do 0,025%	—	0,001%,
powyżej 0,025 do 0,05%	—	0,003%,
powyżej 0,05 do 0,25%	—	0,01%,
powyżej 0,25 do 1,0%	—	0,03%,
powyżej 1,0 do 2,0%	—	0,05%,
powyżej 2,0 do 5,0%	—	0,10%.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.

2. Istotne zmiany w stosunku do ZN-71/MPC-MN-02832

- w metodzie spektrofotometrycznej nadsiarczan amonowy zastąpiono nadjodanem potasowym,
- wprowadzono metodę absorpcji atomowej.

Dotychczas obowiązująca ZN-72/MPC-MN-02832 zostaje unieważniona z dniem 1 lipca 1987 r.

3. Autorzy projektu normy — mgr M. Świercz, inż. B. Kończak — Zakłady Górniczo-Hutnicze BOLESŁAW w Bukowni oraz mgr K. Zdybiewska i mgr M. Wójcik — Zakłady Górniczo-Hutnicze ORZEŁ BIAŁY, Piekary Śląskie.