

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-86
	Analiza chemiczna rud i odpadów cynkowo-ołowiowych	0818-01/12
	Oznaczanie zawartości miedzi	
		Grupa katalogowa 0139

1. METODA POLAROGRAFICZNA

1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów solnego i azotowego i polarograficzne oznaczenie miedzi w roztworze amoniakalnym.

1.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,18) i roztwór 1+1.

b) Kwas azotowy (1,4).

c) Roztwór amoniakalny: 107 g chlorku amonowego, 30 g siarczynu sodowego rozpuścić w około 600 cm³ wody, dodać 300 cm³ amoniaku, 10 cm³ 1% roztworu żelatyny, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

d) Wzorcowe roztwory miedzi

Roztwór A. 1,000 g miedzi o zawartości minimum 99,99% Cu w postaci wiórków rozpuścić w kolbie stożkowej pojemności 300 cm³ w 20 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1) i wygotować tlenki azotu. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³.

1 cm³ roztworu A zawiera 1 mg miedzi.

Roztwór B. 100 cm³ roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, dodać 5 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu B zawiera 1 mg miedzi.

1.3. Aparatura. Polarograf lub oscypolarograf z pełnym wyposażeniem.

1.4. Wykonanie oznaczania. Odważkę próbki wg tabl. 1 umieścić w zlewce pojemności 400 cm³, dodać 15 cm³ kwasu solnego i ogrzewać łagodnie przez 10 ÷ 15 min.

Tablica 1

Zawartość miedzi %	Odważka próbki g
od 0,1 do 0,5	2,0
powyżej 0,5 do 2,0	1,0
powyżej 2,0 do 5,0	0,5

Następnie dodać 5 cm³ kwasu azotowego i ogrzewać do całkowitego rozpuszczenia. Roztwór odparować do sucha. Po ochłodzeniu dodać 5 cm³ kwasu azotowego, ogrzewać do całkowitego rozpuszczenia i ponownie od-

parować do sucha. Po ochłodzeniu dodać 5 cm³ kwasu solnego i odparować do wilgotnej pozostałości. Następnie dodać 1 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), 50 cm³ wody i zagotować do rozpuszczenia osadu. Roztwór przesączyć przez miękki sącdek do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, przemyć niewielką ilością gorącej wody i ostudzić. Do kolby odmierzyć 100 cm³ roztworu amoniakalnego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Po 20 min odsączyć część roztworu do suchych naczynek polarograficznych, odczekać 10 min i zarejestrować falę miedzi na polarografie lub wykonać pomiar wartości prądowych na oscylpolarografie w zakresie potencjałów od minus 0,1 do minus 0,7 V w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej. Równolegle przygotować próbkę z dodatkiem miedzi w ilości 0,8 ÷ 1,2 przewidywanej zawartości w próbce badanej. W tym celu do zlewki dodać odpowiednią ilość roztworu wzorcowego miedzi, odparować do sucha, a następnie wsypać odważkę próbki i dalej postępować jak z próbką badaną.

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

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

w którym:

h — wysokość fali badanego roztworu, mm,

m_1 — zawartość miedzi w dodanym roztworze wzorcowym, g,

H — wysokość fali badanego roztworu z dodatkiem roztworu wzorcowego miedzi, mm,

m — odważka próbki, g.

Przy pomiarach oscylpolarograficznych zamiast wysokości fali polarograficznej wstawić zmierzone dla poszczególnych roztworów wartości prądowe w μA .

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

od 0,1 do 0,5% — 0,05%,

powyżej 0,5 do 1,0% — 0,08%,

powyżej 1,0 do 2,0% — 0,10%,

powyżej 2,0 do 3,0% — 0,15%,

powyżej 3,0 do 5,0% — 0,20%.

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 poz. 3/1987, poz. 10)

2. METODA ABSORPCJI ATOMOWEJ

2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasów i pomiar absorpcji atomowej miedzi w słabo kwaśnym roztworze przy długości fali rezonansowej 324,8 nm.

2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,18) i roztwór (1+5).

b) Kwas azotowy (1,4).

c) Wzorcowy roztwór miedzi: 0,100 g miedzi o zawartości minimum 99,99% Cu umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, rozpuścić w 10 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1) i ogrzewać do odpędzenia tlenków azotu. Dodać 20 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), odparować do wilgotnej pozostałości, ponownie dodać 25 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), 20 cm³ wody i ogrzać do rozpuszczenia wytrąconych soli. Zawartość zlewki przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu zawiera 0,1 mg Cu.

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

2.4. Wykonanie oznaczania

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

Zmierzyć absorpcję atomową miedzi bezpośrednio przed i po pomiarze roztworu badanego.

2.4.2. Przebieg analizy. Odważkę 0,5 ÷ 2 g próbki umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, rozpuścić w 10 cm³ kwasu solnego i 5 cm³ kwasu azotowego i odparować do gęstości syropu. Ponownie dodać 10 cm³ kwasu solnego i odparować do wilgotnej pozostałości. Po ochłodzeniu dodać 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1+5), ogrzać do rozpuszczenia wytrąconych soli, a następnie zawartość przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, ochłodzić, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Zależnie od zawartości miedzi w próbce pomiar absorpcji atomowej przeprowadza się z całości lub części otrzymanego roztworu po odpowiednim rozcieńczeniu wg tabl. 2.

Przy rozcieńczaniu na każde 100 cm³ końcowej objętości roztworu należy dodać po 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1+5).

Tablica 2

Zawartość miedzi %	Odważka próbki g	Objętość roztworu pobrana do rozcieńczenia cm ³	Końcowa objętość roztworu po rozcieńczeniu cm ³
od 0,001 do 0,05	2	całość	100
powyżej 0,05 do 0,2	0,5	całość	100
powyżej 0,2 do 0,1	0,5	20	100
powyżej 0,1 do 5,0	0,5	10	250

Zmierzyć absorpcję atomową miedzi w roztworze próbki analizowanej w stosunku do roztworu ślepej próby.

Zawartość miedzi odczytać z krzywej wzorcowej.

2.5. Obliczanie wyników. Zawartość miedzi (X) obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{(c - c_1) \cdot V}{10\,000 \cdot m} \quad (2)$$

w którym:

c — stężenie miedzi w roztworze próbki badanej, μg/cm³,

*c*₁ — stężenie miedzi w roztworze ślepej próby, μg/cm³,

V — objętość roztworu próbki, cm³,

m — odważka próbki odpowiadająca odebranej części roztworu, g.

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

od 0,001 do 0,005% — 0,0005%,

powyżej 0,005 do 0,01% — 0,001%,

powyżej 0,01 do 0,05% — 0,002%,

powyżej 0,05 do 0,10% — 0,005%,

powyżej 0,10 do 0,50% — 0,015%,

powyżej 0,5 do 1,0% — 0,025%,

powyżej 1,0 do 3,0% — 0,050%,

powyżej 3,0 do 5,0% — 0,10%.

3. METODA SPEKTROFOTOMETRYCZNA

3.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasach, ekstrakcja jonów miedzi chloroformowym roztworem dwuetylodwutiokarbaminianu ołowiawego i fotometryczny pomiar ekstynkcji ekstraktu zawierającego dwuetylodwutiokarbaminian miedziowy przy długości fali 435 nm.

3.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,18) i roztwór o *c* = 6 mol/dm³.

b) Woda destylowana w naczyniach szklanych.

c) Kwas azotowy (1,40).

d) Kwas siarkowy (1,83).

e) Dwuetylodwutiokarbaminian ołowiawy, roztwór chloroformowy: 0,1 g octanu ołowiawego rozpuścić w 20 cm³ wody, dodać 10 cm³ 10% roztworu winianu sodowo-potasowego, 10% roztworu wodorotlenku sodowego do reakcji alkalicznej i 10 cm³ roztworu cyjanku potasowego o *c* = 0,1 mol/dm³. Roztwór przenieść do rozdzielacza pojemności 500 cm³, dodać 0,1 g dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego rozpuszczonego w 20 cm³ wody, 250 cm³ chloroformu i ekstrahować do całkowitego rozpuszczenia białego osadu dwuetylodwutiokarbaminianu ołowiawego. Roztwór chloroformowy po oddzieleniu fazy wodnej przesączyć przez suchy sącdek do suchej kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, uzupełnić chloroformem do kreski i wymieszać. W przypadku zmętnienia roztworu (od resztek wody) dodać kilka gramów bezwodnego siarczanu sodowego, dobrze wymieszać i ponownie przesączyć przez suchy sącdek do suchej kolby. Roztwór przechowywać w naczyniach z ciemnego szkła.

f) Wzorcowe roztwory miedzi

Roztwór A. 0,100 g miedzi o zawartości minimum 99,99% Cu umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 cm³, rozpuścić lekko ogrzewając w 20 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+4) i wygotować tlenki azotu. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu A zawiera 0,1 mg miedzi.

Roztwór B. 50 cm³ roztworu A odmierzyć do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu B zawiera 0,01 mg miedzi.

Roztwór C. 50 cm³ roztworu B odmierzyć biureta do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu C zawiera 0,002 mg miedzi.

3.3. Aparatura. Fotometr lub fotokolorymetr z pełnym wyposażeniem.

3.4. Wykonanie oznaczania

3.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do sześciu rozdzielaczy pojemności 100 cm³ dodać kolejno: 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 i 10,0 cm³ wzorcowego roztworu C, uzupełnić wodą do objętości 25 cm³, dodać 25 cm³ roztworu kwasu solnego o $c = 6 \text{ mol/dm}^3$ i postępować dalej wg 3.4.2.

Na podstawie otrzymanych wartości absorpcji wykreślić krzywą wzorcową.

3.4.2. Przebieg analizy. 0,5 ÷ 5 g próbki rozpuścić w zlewce pojemności 400 cm³ w 15 ÷ 30 cm³ kwasu solnego i 5 ÷ 10 cm³ kwasu azotowego. Roztwór odparować do gęstości syropu, dodać 5 ÷ 10 cm³ kwasu siarkowego i odparować do sucha. Do suchej pozosta-

łości dodać 100 cm³ wody, zagotować, ostudzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Odmierzyć pipetą 25 cm³ klarownego roztworu do rozdzielacza pojemności 100 cm³ i dodać 25 cm³ roztworu kwasu solnego o $c = 6 \text{ mol/dm}^3$.

Roztwór w rozdzielaczu ostudzić, dodać 20 cm³ chloroformowego roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu ołowianego i ekstrahować przez 2 min. Po rozdzieleniu się faz roztwór chloroformowy przenieść do kolby stożkowej pojemności 50 cm³ i nakryć szkiełkiem zegarkowym.

Zmierzyć absorpcję roztworu przy długości fali 435 nm w odniesieniu do roztworu ślepej próby.

3.5. Obliczanie wyników. Zawartość miedzi (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m} \quad (3)$$

w którym:

m_1 — zawartość miedzi odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m — odważka próbki odpowiadająca pobranej objętości roztworu, g.

3.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości miedzi:

od 0,001 do 0,005% — 0,0003%,
 powyżej 0,005 do 0,010% — 0,0008%,
 powyżej 0,010 do 0,050% — 0,002%,
 powyżej 0,05 do 0,20% — 0,005%,
 powyżej 0,20 do 0,50% — 0,010%.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

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

2. Istotne zmiany w stosunku do ZN-72/MPC-MN-02832.

Dodano 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 Bukownie.