

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	0818-01/13
	<b>Oznaczenie zawartości niklu</b>	Grupa katalogowa 0139

## 1. METODA SPEKTROFOTOMETRYCZNA

**1.1. Zasada oznaczania.** Rozpuszczenie próbki w kwasach, ekstrakcyjne oddzielenie związku kompleksowego niklu (II) z dwumetyloglioksymem, reekstrakcja niklu roztworem kwasu solnego i fotometryczny pomiar absorpcji roztworu przy długości fali 465 nm.

### 1.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18) i roztwór o  $c = 0,5 \text{ mol/dm}^3$ .
- b) Kwas azotowy (1,4).
- c) Kwas siarkowy (1,83).
- d) Mieszanina kwasów: 1 część kwasu azotowego (1,4) i 3 części kwasu solnego (1,18).
- e) Amoniak (0,91) i roztwory 1+1 i 4+96.
- f) Wodorotlenek sodowy, roztwór o  $c = 2 \text{ mol/dm}^3$ .
- g) Cytrynian trójamonowy, roztwór 10%(m/V): 140 g kwasu cytrynowego rozpuścić w wodzie, zobojętnić amoniakiem do  $\text{pH} = 9$  i dopełnić wodą w kolbie pomiarowej do objętości 1000  $\text{cm}^3$ . Dodać kilka kropli chloroformu w celu uchronienia przed powstawaniem pleśni.
- h) Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10%(m/V).
- i) Dwumetyloglioksym, roztwór 1%(m/V) w etanolu i roztwór 1%(m/V) w roztworze wodorotlenku sodowego.
- j) Winian sodowo-potasowy, roztwór 5%(m/V).
- k) Nadsiarczan amonowy, roztwór 3%(m/V), świeżo przygotowany.
- l) Roztwór buforowy — maskujący. 200 g octanu amonowego bezwodnego rozpuścić w 500  $\text{cm}^3$  wody, dodać amoniaku do  $\text{pH} = 9$ , rozpuścić w tym roztworze 400 g tiosiarczanu sodowego i dopełnić wodą do 1000  $\text{cm}^3$ .
- m) Chloroform.
- n) Fenoloftaleina, roztwór 0,1%(m/V) w etanolu.
- o) Wzorcowe roztwory niklu

**Roztwór A.** 0,100 g niklu o zawartości minimum 99,99% Ni rozpuścić w 15  $\text{cm}^3$  roztworu kwasu azotowego (2+1), dodać 2  $\text{cm}^3$  kwasu siarkowego, odparować do wydzielania się gęstych białych par i ochłodzić. Do pozostałości dodać 50  $\text{cm}^3$  wody, zagotować

do rozpuszczenia, roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000  $\text{cm}^3$ , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1  $\text{cm}^3$  roztworu A zawiera 0,1 mg niklu.

**Roztwór B.** 50  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego A umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 500  $\text{cm}^3$ , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1  $\text{cm}^3$  roztworu B zawiera 0,01 mg niklu.

**1.3. Aparatura.** Spektrofotometr z kompletnym wyposażeniem.

### 1.4. Wykonanie oznaczania

**1.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do siedmiu rozdzielaczy pojemności 250  $\text{cm}^3$ , w których zaznaczona jest objętość 100  $\text{cm}^3$ , odmierzyć kolejno z mikrobiurety: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 i 6,0  $\text{cm}^3$  wzorcowego roztworu B, uzupełnić wodą do objętości około 50  $\text{cm}^3$ , zobojętnić amoniakiem wobec fenoloftaleiny i kolejno dodać po 10  $\text{cm}^3$  roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i 20  $\text{cm}^3$  roztworu buforowego, mieszając roztwór po dodaniu każdego odczynnika. Całość doprowadzić do  $\text{pH} = 9$  roztworem amoniaku (1+1), dodać 4  $\text{cm}^3$  alkoholowego roztworu dwumetyloglioksymu i uzupełnić wodą do objętości 100  $\text{cm}^3$ . Roztwór ekstrahować 3-krotnie porcjami po 10, 5 i 5  $\text{cm}^3$  chloroformu wytrząsając przez 2 ÷ 3 min i zbierając ekstrakty w drugim rozdzielaczu pojemności 100  $\text{cm}^3$ . Połączone ekstrakty przemyć 20  $\text{cm}^3$  roztworu amoniaku (4+96), wytrząsając zawartość rozdzielacza przez 2 ÷ 3 min. Po dokładnym rozdzieleniu się warstw, fazę organiczną przelać do zlewki pojemności 100  $\text{cm}^3$ , a warstwę wodną przemyć 5  $\text{cm}^3$  chloroformu, który dołączyć do zlewki. Zlewkę lekko podgrzać w celu odpędzenia chloroformu. Następnie dodać 2  $\text{cm}^3$  kwasu siarkowego, podgrzać, utlenić części organiczne kilkoma kroplami kwasu azotowego i odparować do sucha. Do suchej pozostałości dodać 20  $\text{cm}^3$  wody, roztwór zagotować, przelać do kolby pomiarowej pojemności 100  $\text{cm}^3$  i kolejno dodawać: 5  $\text{cm}^3$  roztworu winianu sodowo-potasowego, 2  $\text{cm}^3$  roztworu nadsiarczanu amonowego, 15  $\text{cm}^3$  roztworu wodorotlenku sodowego i 1  $\text{cm}^3$  roztworu dwumetyloglioksymu w roztworze wodorotlenku sodowego. Roztwory podgrzać do temperatury 50°C

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)

i ogrzewać 5 min. Po ochłodzeniu rozcieńczyć wodą do kreski, wymieszać i zmierzyć absorpcję roztworów przy długości fali 465 nm w odniesieniu do roztworu nie zawierającego niklu. Na podstawie otrzymanych wartości absorpcji wykreślić krzywą wzorcową.

**1.4.2. Przebieg analizy.** Odważkę 1 g próbki umieścić w zlewce pojemności 400 cm<sup>3</sup> i rozpuścić w 15 cm<sup>3</sup> mieszaniny kwasów. Odparować do gęstości syropu, dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego i odparować do gęstych białych par. Ostudzoną pozostałość rozpuścić w 5 cm<sup>3</sup> kwasu solnego i 20 cm<sup>3</sup> wody, zagotować, ostudzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Do rozdzielacza pojemności 250 cm<sup>3</sup>, z zaznaczoną kreską przy objętości 100 cm<sup>3</sup>, pobrać pipetą odpowiednią część roztworu wg tabl. 1.

Tablica 1

Zawartość niklu %	Objętość roztworu pobranego do analizy cm <sup>3</sup>
od 0,001 do 0,005	całość
powyżej 0,005 do 0,010	50
powyżej 0,010 do 0,015	25
powyżej 0,015 do 0,025	20
powyżej 0,025 do 0,050	10
powyżej 0,050 do 0,10	5

Do roztworu w rozdzielaczu dodać 10 cm<sup>3</sup> roztworu cytrynianu amonowego, zobojętnić amoniakiem wobec fenoloftaleiny do różowego zabarwienia i kolejno dodawać, mieszając po dodaniu każdego odczynnika: 10 cm<sup>3</sup> roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 20 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego — maskującego, roztworu amoniaku (1+1) do pH = 9 oraz 4 cm<sup>3</sup> alkoholowego roztworu dwumetyloglioksymu. Zawartość rozdzielacza rozcieńczyć wodą do objętości 100 cm<sup>3</sup> i ekstrahować trzy razy porcjami po 10, 5 i 5 cm<sup>3</sup> chloroformu, wytrząsając za każdym razem przez 2 min. Połączone warstwy chloroformowe, zebrane w rozdzielaczu pojemności 100 cm<sup>3</sup>, przemyć dwukrotnie 20 cm<sup>3</sup> roztworu amoniaku (4+96). Warstwę wodną przemyć 5 cm<sup>3</sup> chloroformu i odrzucić. Warstwę chloroformową wraz z porcją chloroformu z przemycia umieścić w rozdzielaczu pojemności 100 cm<sup>3</sup> i reekstrahować nikiel dwoma porcjami po 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego o  $c = 0,5 \text{ mol/dm}^3$ , wytrząsając za każdym razem przez 1 min. Reekstrakt umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do 20 cm<sup>3</sup> i dalej postępować wg 1.4.1.

**1.5. Obliczanie wyników.** Zawartość niklu ( $X$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

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

w którym:

- $m_1$  — zawartość niklu odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- $m$  — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

**1.6. Dopuszczalne różnice** między wynikami równoległych oznaczeń przy zawartości niklu:

- od 0,001 do 0,005% — 0,0005%,
- powyżej 0,005 do 0,010% — 0,001%,
- powyżej 0,01 do 0,05% — 0,003%,
- powyżej 0,05 do 0,1% — 0,006%.

## 2. METODA ABSORPCJI ATOMOWEJ

**2.1. Zasada oznaczania.** Rozpuszczenie próbki w kwasach i pomiar absorpcji atomowej przy długości fali rezonansowej 232 nm.

### 2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18) i roztwór 1+5.
- b) Kwas azotowy (1,4).
- c) Wzorcowy roztwór niklu: 0,100 g niklu o zawartości minimum 99,99 Ni rozpuścić w 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm<sup>3</sup> roztworu zawiera 0,1 mg niklu.

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

### 2.4. Wykonanie oznaczania

**2.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do dziewięciu kolb pomiarowych pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzyć 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 i 12,0 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego. Do każdej kolby dodać po 2 cm<sup>3</sup> kwasu solnego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorpcję atomową niklu bezpośrednio przed i po pomiarze absorpcji roztworów badanych.

**2.4.2. Przebieg analizy.** Odważkę próbki o masie wg tabl. 2 umieścić w zlewce pojemności 400 cm<sup>3</sup>, zwilżyć wodą, dodać 15 cm<sup>3</sup> kwasu solnego, lekko ogrzać i dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego. Roztwór odparować do suchej pozostałości, dodać 20 cm<sup>3</sup> kwasu solnego i odparować do wilgotnej pozostałości. Dodać 10 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego, zagotować, ostudzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Zmierzyć absorpcję atomową niklu w roztworze analizowanej próbki równoległe z roztworami wzorcowymi i roztworem ślepej próby. Zawartość niklu odczytać z krzywej wzorcowej.

Tablica 2

Zawartość niklu %	Odważka próbki g
od 0,005 do 0,01	2,0
powyżej 0,01 do 0,05	1,0
powyżej 0,05 do 0,1	1,0

**2.5. Obliczanie wyników.** Zawartość niklu ( $X$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

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

w którym:

- $c$  — stężenie niklu w roztworze badanej próbki,  
μg/cm<sup>3</sup>,  
 $c_1$  — stężenie niklu w roztworze ślepej próby,  
μg/cm<sup>3</sup>,  
 $V$  — objętość roztworu próbki, cm<sup>3</sup>,  
 $m$  — odważka próbki, g.

**2.6. Dopuszczalne różnice** między wynikami równoległych oznaczeń — przy zawartości niklu:  
od 0,005 do 0,010% — 0,001%,  
powyżej 0,01 do 0,05% — 0,003%,  
powyżej 0,05 do 0,1% — 0,006%.

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 K. Zdybiewska, mgr M. Wójcik — Zakłady Górniczo-Hutnicze ORZEŁ BIAŁY i mgr M. Świercz oraz mgr B. Kończak — Zakłady Górniczo-Hutnicze BOLESŁAW.