

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	0818-01/16
	Oznaczenie zawartości antymonu	
		Grupa katalogowa 0139

## 1. METODA SPEKTROFOTOMETRYCZNA

**1.1. Zasada oznaczania.** W zależności od rodzaju materiału rozpuszczenie próbki w kwasach lub stopienie jej z nadtlenkiem sodowym, utworzenie barwnego związku antymonu z fioletem krystalicznym, ekstrakcja toluenem z roztworu kwasu solnego i pomiar absorpcji roztworu przy długości fali 610 nm.

### 1.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy (1,4) i roztwory o  $c = 10$  i o  $c = 1 \text{ mol/dm}^3$ .
- b) Kwas solny (1,18) i roztwór 1+1.
- c) Kwas siarkowy (1,83) i roztwór 1+4.
- d) Amoniak (0,91).
- e) Chlorek cynawy, roztwór 25%(m/V) w roztworze kwasu solnego (3+1).
- f) Azotyn sodowy, roztwór 25%(m/V) świeżo przygotowany.
- g) Mocznik, roztwór 50%(m/V) świeżo przygotowany.
- h) Fiolet krystaliczny, roztwór 0,2%(m/V) świeżo przygotowany.
- i) Nadtlenek sodowy.
- j) Nadtlenek wodoru, roztwór 30%(V/V).
- k) Azotan manganawy, roztwór 1%(m/V): 2 g manganu rozpuścić w 30 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego (1+4) i po oziębieniu rozcieńczyć wodą do objętości 200 cm<sup>3</sup>, lub 7,2 g nadmanganianu potasowego rozpuścić w 50 cm<sup>3</sup> wody, dodać 10 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego (1+4), kilka kropli roztworu nadtlenku wodoru, wygotować nadmiar nadtlenku wodoru, oziębic i rozcieńczyć wodą do objętości 250 cm<sup>3</sup>.
- l) Nadmanganian potasowy, roztwór 1%(m/V).
- ł) Toluen.
- m) Siarczan sodowy, bezwodny.
- n) Wzorcowe roztwory antymonu.

**Roztwór A.** 0,100 g antymonu o zawartości minimum 99,99% Sb rozpuścić na gorąco w 10 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego o  $c = 2,5 \text{ mol/dm}^3$  do objętości 1000 cm<sup>3</sup>.

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

**Roztwór B.** (świeżo przygotowany). 10 cm<sup>3</sup> roztworu A umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>, dodać 80 cm<sup>3</sup> kwasu solnego i uzupełnić wodą do kreski.

1 cm<sup>3</sup> roztworu B zawiera 0,01 mg Sb.

**1.3. Aparatura.** Spektrofotometr z wyposażeniem dla zakresu widzialnego lub fotokolorometr z filtrem o maksimum przepuszczalności w zakresie 590 ÷ 620 nm.

### 1.4. Wykonanie oznaczania

**1.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do sześciu rozdzielaczy pojemności 100 cm<sup>3</sup> dodać kolejno: 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 cm<sup>3</sup> wzorcowego roztworu B i uzupełnić roztworem kwasu solnego (1+1) do objętości 10 cm<sup>3</sup>. Do każdego rozdzielacza dodać chlorku cynawego do odbarwienia roztworu (1-2 krople), unikając nadmiaru i dalej postępować jak przy wykonaniu oznaczania wg 1.4.2. Zmierzyć absorpcję roztworów w odniesieniu do roztworu bez dodatku antymonu. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

### 1.4.2. Przebieg analizy

**a) Dla rud galmanowych siarczkowych i odpadów flotacyjnych.** Odważkę próbki o masie wg tablicy umieścić w zlewce pojemności 400 cm<sup>3</sup> i rozpuścić w 10 ÷ 20 cm<sup>3</sup> kwasu solnego. Następnie dodać 5 ÷ 10 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego i odparować do gęstości syropu.

Dodać 10 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego i odparować do pojawienia się obfitych białych par. Po ostudzeniu dodać 10 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1) i mieszać do rozpuszczenia soli. Po 5 ÷ 10 min przenieść roztwór do rozdzielacza pojemności 100 cm<sup>3</sup> przy zawartości do 0,005% antymonu lub przy wyższych zawartościach do kolb pomiarowych wg tablicy, uzupełnić roztworem kwasu solnego (1+1) do kreski i wymieszać.

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)

Zawartość antymonu %	Odważ- ka próbki g	Objętość roztworu po rozcień- czeniu cm <sup>3</sup>	Objętość roztworu do analizy cm <sup>3</sup>
od 0,001 do 0,0025	1,0	całość	całość
powyżej 0,0025 do 0,005	0,5	całość	całość
powyżej 0,005 do 0,010	0,5	25	10
powyżej 0,010 do 0,025	0,5	25	5
powyżej 0,025 do 0,050	0,5	100	10
powyżej 0,050 do 0,10	0,5	100	5

Pobrać z kolby pomiarowej 5 lub 10 cm<sup>3</sup> roztworu do rozdzielacza pojemności 100 cm<sup>3</sup>. Pobierając 5 cm<sup>3</sup> roztworu uzupełnić objętość w rozdzielaczu roztworem kwasu solnego (1+1) do 10 cm<sup>3</sup>. Do rozdzielacza dodać, unikając nadmiaru 1-2 krople roztworu chlorku cynowego do odbarwienia roztworu, a następnie 2 cm<sup>3</sup> roztworu azotynu sodowego i odstawić na 5 min pod wyciąg, od czasu do czasu energicznie zamieszać. Po upływie 5 min dodać 10 cm<sup>3</sup> wody, 1 cm<sup>3</sup> roztworu moczniaka, wymieszać, dodać 36 cm<sup>3</sup> wody, 1 cm<sup>3</sup> roztworu fioletu krystalicznego, 20 cm<sup>3</sup> toluenu i wytrząsać przez 1,0 ÷ 1,5 min. Po rozdzieleniu się warstw (4 ÷ 6 min) warstwę organiczną przenieść do suchej kolby pomiarowej pojemności 25 cm<sup>3</sup>, w przypadku zmętnienia dodać szczyptę siarczanu sodowego, uzupełnić toluenem do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorpcję roztworu przy długości fali 610 nm w odniesieniu do roztworu równolegle wykonanej ślepej próby. Zawartość antymonu odczytać z krzywej wzorcowej.

**b) Dla odpadów piecowych, żuźla Dörschla i innych odpadów i materiałów hutniczych.** Odważkę próbki pobranej w zależności od zawartości antymonu wg tablicy umieścić w tyglu niklowym, dodać 5-krotną ilość nadtlenu sodowego, ogrzać do czerwonego żaru i stopić do uzyskania jednorodnego stopu. Następnie oziębic, tygiel umieścić w zlewce pojemności 100 cm<sup>3</sup>, przykryć szkiełkiem zegarkowym i dodać ostrożnie 150 cm<sup>3</sup> gorącej wody. Tygiel i szkiełko zegarkowe, opłukać wodą, osad w zlewce rozpuścić kwasem azotowym i dodać kilka kropli roztworu nadtlenu wodoru. Następnie wygotować nadmiar nadtlenu wodoru i dodać 5 cm<sup>3</sup> roztworu azotanu manganowego. Ochłodzony roztwór zobojętnić amoniakiem do pojawienia się osadu wodorotlenku żelazowego, dodać 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego o  $c = 10 \text{ mol/dm}^3$  i wody do objętości 190 cm<sup>3</sup>. Zlewkę nakryć szkiełkiem zegarkowym i podgrzewać roztwór do wrzenia. Dodać 10 cm<sup>3</sup> roztworu nadmanganianu potasowego i gotować przez 2 min. Po upływie 30 min odsączyć osad przez średni sączek, przemyć zlewkę i sączek 4-5 razy gorącym roztworem kwasu azotowego o  $c = 1 \text{ mol/dm}^3$ . Po rozwinięciu sączka spłukać osad do zlewki, w której prowadzono strącanie, a pozostałość na sączku rozpuścić w 10 cm<sup>3</sup> gorącego roztworu kwasu siarkowego (1+4) z dodatkiem kilku kropli roztworu nadtlenu wodoru. Sączek przemyć kilkakrotnie gorącą wodą i odrzucić. Roztwór odparować do pojawienia się obfitych białych par. Po ostudzeniu dodać 10 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solne-

go (1+1), zamieszać do rozpuszczenia soli i dalej postępować wg poz. a).

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

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

w którym:

$m_1$  — zawartość antymonu odczytana z krzywej wzorcowej, g,

$m$  — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

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

od 0,001 do 0,003% — 0,0005%,

powyżej 0,003 do 0,010% — 0,0010%,

powyżej 0,010 do 0,025% — 0,005%,

powyżej 0,025 do 0,1% — 0,01%.

## 2. METODA ABSORPCJI ATOMOWEJ

**2.1. Zasada oznaczania.** Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym i siarkowym, oddzielenie antymonu przez współstrącenie z wodorotlenkiem żelazowym, rozpuszczenie osadu w kwasie solnym i pomiar absorpcji atomowej antymonu przy długości fali rezonansowej 217,6 nm, w redukującym płomieniu acetylen-powietrze.

### 2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4).

b) Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1.

c) Kwas solny (1,18), roztwory: 1+1, 1+5.

d) Amoniak (0,91) i roztwór 5+95.

e) Roztwór wzorcowy antymonu: 0,500 g drobno sproszkowanego antymonu o zawartości minimum 99,9% Sb rozpuścić na gorąco w 10 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego. Roztwór ochłodzić, a następnie przy pomocy roztworu kwasu solnego (1+5) przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, uzupełnić do kreski tymże roztworem kwasu solnego i wymieszać.

1 cm<sup>3</sup> roztworu zawiera 0,5 mg antymonu.

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

### 2.4. Wykonanie oznaczania

**2.4.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do ośmiu kolb pomiarowych pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzyć: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 i 10,0 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego antymonu, uzupełnić roztworem kwasu solnego (1+5) do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorpcję atomową antymonu bezpośrednio przed i po pomiarze absorpcji roztworów analizowanych.

Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

**2.4.2. Przebieg analizy.** Odważkę 0,5 ÷ 2 g próbki umieścić w zlewce pojemności 400 cm<sup>3</sup>, dodać 15 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego i 10 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego i ogrzewać aż do pełnego rozkładu próbki. Roztwór ochłodzić, dodać 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1+1), rozcieńczyć wodą do objętości 150 cm<sup>3</sup>, ogrzać do tem-



peratury  $60 \div 70^{\circ}\text{C}$  i wytrącić amoniakiem osad wodorotlenków dodając jeszcze  $5 \text{ cm}^3$  nadmiaru odczynnika. Zawartość zlewki pozostawić w ciepłym miejscu przez około 0,5 h, w celu skoagulowania osadu. Osad wodorotlenków odsączyć przez średni sączek, przemyć dwa razy gorącym (około  $60^{\circ}\text{C}$ ) roztworem amoniaku i dwa razy gorącą wodą. Przesącz odrzucić. Osad na sączku rozpuścić w  $25 \div 30 \text{ cm}^3$  gorącego roztworu kwasu solnego (1+5), dodając go małymi porcjami i zbierając przesącz w zlewce, w której był wytrącany osad. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności  $50 \text{ cm}^3$ , dopełnić do kreski roztworem kwasu solnego (1+5) i wymieszać. Równolegle wykonać ślepą próbę. Zmierzyć absorpcję atomową antymonu w odniesieniu do ślepej próby równolegle z roztworami wzorcowymi. Zawartość antymonu odczytać z krzywej wzorcowej.

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

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

w którym:

$c$  — stężenie antymonu w roztworze badanej próbki,  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ,

$c_1$  — stężenie antymonu w roztworze ślepej próby,  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ,

$V$  — objętość roztworu próbki,  $\text{cm}^3$ ,

$m$  — odważka próbki, g.

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

od 0,01 do 0,05% — 0,005%,

powyżej 0,05 do 0,2% — 0,01%,

powyżej 0,2 do 0,5% — 0,02%.

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. Autor projektu normy — mgr M. Świercz — Zakłady Górniczo-Hutnicze BOLESŁAW w Bukownie.