

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-74
	Analiza chemiczna miedzi konwertorowej i anodowej	0828-05
		Grupa katalogowa III 59

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest analiza chemiczna miedzi konwertorowej¹⁾ oraz

miedzi anodowej²⁾ obejmująca oznaczanie zawartości miedzi, srebra, niklu, ołowiu, antymonu, bizmutu, cyny i tlenu.

1.2. Zakres stosowania metod podano w tabl. 1.

Tablica 1

Pierwiastek	Metoda oznaczania	Zakres stosowania %	Metoda wg punktu
Cu	elektrolityczna	97,0 ÷ 99,5	2.2
Ag	wagowa kupelacyjna	0,01 ÷ 0,4	2.3.1
	absorpcji atomowej	0,01 ÷ 0,4	2.3.2
Ni	fotometryczna z dwumetyloglioksymem	0,05 ÷ 0,6	2.4.1
	absorpcji atomowej	0,2 ÷ 0,6	2.4.2
Pb	Polarograficzna zmiennoprądowa z falą prostokątną	0,05 ÷ 0,5	2.5.1
	absorpcji atomowej		2.5.2
Sb	fotometryczna z zielenią brylantową	0,0050 ÷ 0,2	2.6
Bi	fotometryczna z oranżem ksylenolowym	0,0001 ÷ 0,02	2.7
Sn	polarograficzna zmiennoprądowa z falą prostokątną	0,001 ÷ 0,2	2.8.1
	fotometryczna z fenylofluoronem	0,001 ÷ 0,2	2.8.2
O ₂	redukeyjna w atmosferze wodoru	0,01 ÷ 0,3	2.9.1
	ekstrakcja w próżni		2.9.2
	ekstrakcja w atmosferze azotu		2.9.3

¹⁾ W gatunkach wg ZN-71/MPC-MN-02848 Miedź konwertorowa. Bloki.

²⁾ W gatunkach wg ZN-73/MPC-MN-02853. Miedź. Anody.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych

Ustanowiona przez Dyrektora Górnictwa i Hutnictwa METALE dnia 20 grudnia 1974 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 października 1975 r. (Dz. Norm. i Miar nr 9/1975 poz. 31)

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Wytyczne ogólne

2.1.1. Czystość odczynników. Jeżeli nie podano inaczej w szczegółowych zestawieniach odczynników należy stosować odczynniki o stopniu czystości ch.cz., a w przypadku ich braku cz.d.a. Do sporządzania roztworów i w przebiegu analizy należy stosować wodę destylowaną.

2.1.2. Czystość metali. Do sporządzenia roztworów wzorcowych należy używać metale o czystości nie mniejszej niż 99,9%.

2.1.3. Przygotowanie próbki analitycznej. Naważka próbki powinna zawierać taki sam udział procentowy wszystkich frakcji, jaki został oznaczony w czasie rozsiewania wiórków z nawierconej próby metalu.

2.1.4. Dokładność ważenia. Jeżeli nie podano inaczej należy ważyć:

do 2 g z dokładnością — 0,0002 g,

powyżej 2 g z dokładnością — 0,001 g.

2.1.5. Wykreślanie krzywych wzorcowych. Przy przeprowadzeniu analiz metodami fotometrycznymi, krzywe wzorcowe należy wykreślać w układzie osi współrzędnych, odkładając na osi odciętych odpowiednie zawartości oznaczanego składnika w gramach, a na osi rzędnych zmierzone absorpcje odpowiednich roztworów wzorcowych.

2.1.6. Wynik. Za wynik oznaczania danego pierwiastka należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń o rozbieżności nie przekraczającej dopuszczalnej różnicy przewidzianej dla danej metody i zakresu zawartości.

2.2. Oznaczanie zawartości miedzi

2.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym i elektrolityczne wydzielenie miedzi z roztworu zawierającego kwas azotowy i siarkowy. Fotometryczne oznaczanie pozostałości miedzi w osadzie pozostałym przy rozpuszczeniu próbki i w elektrolicie po wydzieleniu miedzi z dwuetylodwutiokarbaminianem i pomiar absorpcji przy długości fali 435 nm.

2.2.2. Aparatura

a) Urządzenie do elektrolizy z regulacją natężenia prądu i parą elektrod platynowych: katodą siatkową i spiralną anodą.

b) Spektrofotometr z wyposażeniem dla zakresu widma widzialnego lub fotokolorymetr z filtrem o maksimum przepuszczalności w zakresie długości fal 420 ÷ 440 nm.

c) Piec mufłowy.

2.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4), roztwory: 1+1 i 3+97.

b) Kwas siarkowy (1,83) i roztwory: 1+1 i 5+95.

c) Pirosiarczan potasowy.

d) Azotan amonowy.

e) Siarczan sodowy, bezwodny.

f) Alkohol etylowy 96-procentowy.

g) Kwas winowy, roztwór 20-procentowy.

h) Sól dwusodowa kwasu etylenodwuamino-czterooctowego (EDTA), roztwór 0,1M.

i) Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy, 0,25-procentowy roztwór: 0,25 g dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i 3 g kwaśnego węglanu sodowego rozpuścić w 100 cm³ wody.

j) Fenoloftaleina, 0,1-procentowy roztwór w alkoholu etylowym.

k) Czterochlorek węgla.

l) Amoniak (0,91), roztwór 1+1.

l) Roztwory wzorcowe miedzi:

Roztwór A. 0,5 g miedzi rozpuścić w 10 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1) w kolbie stożkowej pojemności 300 cm³ przykrytej szkiełkiem zegarkowym. Roztwór odparować do sucha, dodać 50 cm³ wody, 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do białych par. Ścianki zlewki i szkiełko zegarkowe opłukać wodą i powtórzyć odparowanie. Ochłodzoną pozostałość rozpuścić w wodzie i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³. Dodać 100 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1), dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu A zawiera 0,5 mg miedzi.

Roztwór B. Odmierzyć 10 cm³ roztworu A do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dodać 50 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1), dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu B zawiera 0,01 mg miedzi.

2.2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 7 rozdzielaczy pojemności 100 cm³ odmierzyć kolejno: 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 i 10,0 cm³ roztworu wzorcowego B miedzi, dodać po 5 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1) i uzupełnić wodą do objętości 50 cm³. Do rozdzielaczy dodawać kolejno, mieszając po dodaniu każdego odczynnika: 2 cm³ roztworu kwasu winowego, 2 cm³ roztworu EDTA, 3 krople roztworu fenoloftaleiny i roztworu amoniaku (1+1) do uzyskania słabo różowego zabarwienia (pH roztworu 8,5 ± 0,3). Następnie dodać po 2 cm³ roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego, 10 cm³ czterochloru węgla i ekstrahować przez 1 ÷ 2 min. W analogiczny sposób wykonać powtórny ekstrakt, dodając 2 cm³ roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i 10 cm³ czterochloru węgla. Organiczne ekstrakty przenieść do kolb pomiarowych pojemności 25 cm³, a do roztworów wodnych dodać po 1 cm³ roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego, 5 cm³ czterochloru węgla i powtórzyć ekstrakcję. Ekstrakty organiczne połączyć, uzupełnić zawartość kolb czterochlorem węgla do kreski i wymieszać. Ekstrakty

osuszyć dodając po 1 g bezwodnego siarczanu sodowego lub sączyć przez mały, suchy sączek. Zmierzyć absorpcję roztworów przy długości fali 435 nm stosując jako porównawczy roztwór bez dodatku miedzi. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

2.2.5. Wykonanie oznaczania. Odważyć 2 g próbki. Na tą szalkę, na której znajduje się próbka położyć katodę platynową i wyznaczyć sumaryczną masę katody i próbki. Odważkę próbki umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, dodać 20 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), przykryć szkłem zegarkowym i rozpuszczać najpierw na zimno, a następnie ogrzać do wrzenia i gotować w celu odpędzenia tlenków azotu. Nierozpuszczoną pozostałość odsączyć, przemyć 4—5 razy gorącym roztworem kwasu azotowego (3+97) i pozostawić do oznaczania w niej miedzi metodą fotometryczną. Jeżeli po rozpuszczeniu próbki roztwór jest mętny (zawiesina kwasu metaantymonowego) należy go zagęścić do objętości około 5 cm³, dodać 3 g azotanu amonowego, 100 cm³ gorącej wody, gotować przez 15 ÷ 20 min i pozostawić w ciepłym miejscu na 1,5 ÷ 2 godz.

Osad kwasu metaantymonowego wraz z nierozpuszczoną pozostałością odsączyć przez twardy sączek z niewielką ilością masy z bibuły sączkowej i przemyć 4—5 razy gorącym roztworem kwasu azotowego (3+97). Osad zachować do fotometrycznego oznaczania miedzi. Przesączyć zebrany do zlewki pojemności 400 cm³ rozcieńczyć wodą do objętości około 150 cm³, dodać 5 cm³ kwasu siarkowego (1,83), przykryć zlewkę dwiema połówkami szkła zegarkowego i prowadzić elektrolizę przy natężeniu prądu 2,0 ÷ 2,5 A i napięciu 2,0 ÷ 2,5 V. W przypadku, gdy zawartość selenu i telluru w analizowanej próbce jest rzędu setnych części procentu, to elektrolizę należy prowadzić przy natężeniu prądu 1,0 ÷ 1,25 A. Po upływie 30 ÷ 40 min sprawdzić, czy na świeżo zanurzonych częściach katody wydzielila się miedź. Elektrolizę uważa się za zakończoną, jeżeli świeżo zanurzona część katody nie pokryje się nalotem miedzi. Nie wyłączając dopływu prądu, usunąć zlewkę z elektrolitem i przemyć elektrody zanurzając je kolejno w dwóch zlewkach z wodą. Odlączyć katodę, przemyć przez zanurzenie w alkoholu etylowym, suszyć w temperaturze 110°C i po ostudzeniu zważyć stosując te same odważniki co przy ważeniu próbki.

Jeżeli wydzielany na katodzie osad miedzi miałby ciemne zabarwienie, to należy go rozpuścić w roztworze kwasu azotowego (1+1) i ponownie wydzielić miedź w sposób uprzednio opisany.

Miedź w osadzie pozostałym po rozpuszczeniu próbki oraz resztki miedzi w elektrolicie oznaczać w następujący sposób. Sączek z osadem

umieścić w tyglu porcelanowym, wysuszyć i spieścić sączek. Pozostałość wymieszać z 5 g piro-siarczanu potasowego i stopić w piecu muflowym w temperaturze 800 ÷ 850°C. Stop wylugować w 20 ÷ 25 cm³ roztworu kwasu siarkowego (5+95) i otrzymany roztwór połączyć z elektrolitem po wydzieleniu miedzi. Do połączonych roztworów znajdujących się w zlewce pojemności 400 cm³ dodać 25 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1), odparować do białych par, ochłodzić, obmyć ścianki zlewki wodą i ponownie odparować do białych par. Po ochłodzeniu rozpuścić pozostałość w wodzie, przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Odebrać pipetą 50 cm³ roztworu do rozdzielacza pojemności 100 cm³ i dalej postępować wg 2.2.4.

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

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m} + A$$

w którym:

m_1 — masa katody z osadzoną miedzią po elektrolizie, g,

m_2 — masa katody, g,

m — odważka próbki, g,

A — zawartość miedzi w osadzie po rozpuszczeniu próbki i pozostałość w elektrolicie obliczona w procentach wg wzoru

$$A = \frac{b}{m} \cdot 100$$

gdzie:

b — zawartość miedzi odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m — odważka próbki, g.

Od otrzymanego wyniku należy odjąć zawartość srebra oznaczoną wg 2.3.1 lub 2.3.2, jeśli wynosi ona ponad 0,01%.

2.2.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości miedzi:

od 97,0 do 97,5% — 0,15%,

powyżej 97,5 do 98,5% — 0,10%,

powyżej 98,5 do 99,0% — 0,07%,

powyżej 99,0 do 99,5% — 0,05%.

2.3. Oznaczanie zawartości srebra i złota

2.3.1. Metoda wagowa kupelacyjna

2.3.1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie siarkowym, strącenie srebra w postaci chlorku razem z nośnikiem — siarczanem ołowiawym. Stopienie osadu z mieszaniną topnikowo-redukcyjną, prażenie utleniające otrzymanego stopu ołowiu na kupelce i zważenie otrzymanego ziarna srebra.

2.3.1.2. Aparatura

a) Sylitowy piec komorowy lub piec tyglowy do stapiania próbek w tyglach stalowych o tem-

peraturze ogrzewania $1000 \div 1100^{\circ}\text{C}$, z dobrym wyciągiem.

b) Sylitowy piec komorowy do kupelacji o temperaturze ogrzewania $1000 \div 1100^{\circ}\text{C}$ z bardzo dobrym wyciągiem (pary ołowiu).

c) Tygle staliwne ognioodporne o kształcie stożkowym, pojemności 500 cm^3 .

d) Kupelki z mączki kostnej lub mieszaniny magnezytowo-cementowej.

e) Formy stalowe z otworami o kształcie stożka, do odlewania stopu ołowiu.

f) Szczypce stalowe do tygli.

g) Szczypce stalowe do kupelek.

h) Mikrowaga o dokładności ważenia do $0,01\text{ mg}$.

i) Lupa.

2.3.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy (1,83).

b) Kwas azotowy (1,4), roztwory 1+1, 1+3, 1+5.

c) Azotan rtęciowy, roztwór 2,6-procentowy. $26\text{ g HgNO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w wodzie i dopełnić do objętości 1 dm^3 .

d) Chlorek sodowy, roztwory: 10-procentowy i 0,5-procentowy.

e) Węglan sodowy, bezwodny.

f) Czteroborany sodowy, uprzednio wyprażony.

g) Mąka pszenna, skrobia lub węgiel aktywowany.

h) Tlenek ołowiany o zawartości srebra powyżej do 1 g/t .

i) Octan ołowiany, roztwór 10-procentowy.

j) Folia ołowiana, o zawartości srebra powyżej do 1 g/t .

k) Srebro, drut o czystości $99,99\%$ Ag.

l) Złoto o czystości $99,99\%$.

2.3.1.4. Wykonanie oznaczania. Trzy 50 g próbki umieścić w zlewkach lub kolbach stożkowych pojemności 1500 lub 2000 cm^3 dodać po $50 \div 60\text{ cm}^3$ wody, 25 cm^3 roztworu azotanu rtęciowego i wymieszać do utworzenia amalgamatu na całej powierzchni wiórków. Następnie dodać po 200 cm^3 kwasu siarkowego (1,83), przykryć zlewki szkiełkami zegarkowymi, umieścić na płycie i ogrzewać w temperaturze $150 \div 250^{\circ}\text{C}$ przez $3 \div 4$ godz. Sprawdzianem rozpuszczenia się miedzi jest zmiana zabarwienia roztworu z ciemnozielonego na jasno niebiesko-szary. Po ochłodzeniu roztworu dodać $600 \div 800\text{ cm}^3$ wody, wymieszać do rozpuszczenia się siarczanu miedzi, ogrzewając w razie potrzeby. Dodać 20 cm^3 10-procentowego roztworu chlorku sodowego, 20 cm^3 roztworu octanu ołowianego, wymieszać starannie, ogrzać do wrzenia i gotować przez $5 \div 10$ min. Roztwór z osadem pozostawić na co najmniej $5 \div 6$ godz na płycie parowej. Wytrącony osad wraz z nierozpuszczoną pozostałością odsączyć przez podwójny twardy sączek

i przemyć kilkakrotnie zimnym $0,5\%$ roztworem chlorku sodowego.

Cząstki osadu znajdujące się na ściankach zlewki zebrać kawałkiem wilgotnego sączka i przenieść na sączek z osadem. Sączek z osadem umieścić w parownicy porcelanowej pojemności 250 cm^3 , wysuszyć, wyprażyć i zmieszać pozostałość z $90 \div 100\text{ g}$ węglanu sodowego, 20 g czteroboranu sodowego, 7 g mąki pszennej lub skrobi, albo 2 g węgla aktywowanego i około 45 g tlenku ołowianego. Mieszaninę przenieść do tygla staliwnego, posypać cienką warstwą czteroboranu sodowego i stapiać w piecu w temperaturze około 1000°C w czasie około 1 godz.

Topienie należy przeprowadzać powoli i ostrożnie, ponieważ następuje obfite wydzielanie się gazów. Temperaturę należy stopniowo podwyższać do 1000°C . Proces topienia należy uważać za zakończony, gdy ustanie wydzielanie się gazów. Następnie przerwać ogrzewanie, wyciągnąć tygiel z pieca i powoli zlać żużel z powierzchni roztopionego ołowiu zawierającego srebro. Płynny ołów wlać do stalowej foremki stożkowej pokrytej kredą. Otrzymany żużel rozdrobnić i w przypadku zawartości srebra powyżej 100 g/t stopić po raz drugi dodając: 30 g węglanu sodowego, $20 \div 30\text{ g}$ czteroboranu sodowego, 7 g mąki pszennej lub skrobi, albo 2 g węgla aktywowanego i 40 g tlenku ołowianego. Podobnie jak poprzednio stopić próbkę, zlać żużel, a otrzymany stop dołączyć do poprzedniego.

Po oziębieniu wyjąć stop z foremki, nadać mu kształt sześcianu przez przekuwanie i umieścić w piecu komorowym lub muflowym na kupelce ogrzanej do temperatury około 900°C . Kupelkę należy uprzednio wyprażyć w temperaturze około 1000°C przez $15 \div 20$ min. Kupelki otrzymane z magnezytu metodą tzw. wiązania chemicznego należy wstępnie wyprażyć w temperaturze około 1000°C przez 2 godz. Po ochłodzeniu należy sprawdzić ich wygląd i odrzucić te, w których występują pory lub pęknięcia. Ogrzewanie kupelek z umieszczonym na nich ołowiem należy prowadzić początkowo przy zamkniętych drzwiczkach pieca w temperaturze $850 \div 900^{\circ}\text{C}$. Po całkowitym stopieniu ołowiu otworzyć częściowo drzwiczki pieca i kupelować przy dostępie powietrza przez $15 \div 20$ min. Gdy pozostałość ołowiu jest nieznaczna, podnieść temperaturę do 950°C . Należy bardzo uważnie obserwować proces kupelacji i w tym momencie, gdy iryzująca kuleczka srebra zabłyśnie, przesunąć kupelkę ku przodowi mufli. Po upływie $2 \div 3$ min wyjąć kupelkę z ziarnem stopu srebra i złota, natychmiast przykryć ją drugą kupelką i ochłodzić. Ochłodzone ziarno uchwycić szczypcami i obserwując przez lupę, oczyścić je od przy-

lepionych cząstek kupelki. Rozklepać na kowadłku ziarno na płytę o grubości około 0,25 mm i zważyć na mikrowadze. Masę płytki stanowi suma srebra i złota. Płytkę umieścić w porcelanowym tygielku pojemności 50 ÷ 80 cm³, dodać 20 cm³ gorącego kwasu azotowego o temperaturze 75 ÷ 90°C i ogrzewać na płycie w czasie 15 ÷ 20 min nie doprowadzając do wrzenia kwasu.

Jeśli w otrzymanym ziarnie stosunek Ag i Au jest większy niż 6 : 1, należy stosować do rozpuszczania roztwór kwasu azotowego (1+5). Jeżeli stosunek Ag : Au jest mniejszy niż 6 : 1, to należy stosować do rozpuszczania ziarna dwie porcje kwasu po 20 cm³, najpierw roztwór kwasu azotowego (1+3), a następnie (1+1). Gdy w otrzymanym ziarnie stosunek Ag : Au jest mniejszy niż 3 : 1 należy dodać czystego srebra metalicznego w takiej ilości, aby stosunek Ag : Au wyniósł 4 : 1 lub 5 : 1. Następnie ziarno wraz z dodanym srebrem należy zawinąć w folię ołowianą o masie około 5 g i kupelować jak opisano uprzednio.

Otrzymane ziarno należy rozpuszczać w kwasie azotowym w opisany wyżej sposób. Pozostałe po rozpuszczeniu srebra, złoto przemyć 4 — 5 razy przez dekantację gorącą wodą i ostrożnie wysuszyć. Następnie wyprażyć w temperaturze 400 ÷ 500°C w czasie około 5 min i po ochłodzeniu zważyć na mikrowadze. Jeśli masa otrzymanego złota jest mniejsza od 0,03 mg to należy zważyć razem złoto otrzymane z trzech równoległych wykonywanych prób, odnosząc masę złota do łącznej masy trzech naważek.

Równoległe z badanymi próbami należy wykonać trzy równoległe ślepe próby w celu oznaczenia zawartości srebra i złota w roztworach i odczynnikach oraz tak zwane próby kontrolne — dwie lub trzy w celu oznaczenia strat srebra i złota poniesionych w procesie kupelacji. W tym celu dokładnie zważone na mikrowadze ilości srebra i złota, odpowiadające przewidywanej ich ilości w masie ziarna, należy zawinąć w ołowianą folię, wziętą w ilości odpowiadającej masie wytopionego ołowiu i kupelować jednocześnie z badaną próbą. Przy oznaczaniu strat kupelowania należy uwzględnić zawartości srebra i złota w ołowianej folii.

2.3.1.5. Obliczanie wyników. Zawartość (X_1) złota i srebra (X_2) obliczyć w procentach wg wzorów

Zawartość złota (X_1)

$$X_1 = \frac{(a_1 - a_2 + a_3) \cdot 100}{m}$$

w którym:

a_1 — masa otrzymanego złota, g,

a_2 — masa złota otrzymanego przy ślepej próbie, g,

a_3 — straty złota poniesione w procesie kupelacji, g,

m — odważka próbki, g.

Zawartość srebra (X_2)

$$X_2 = \frac{(C_1 - a_1 - C_2 + C_3) \cdot 100}{m}$$

w którym:

C_1 — masa sumy srebra i złota, g,

a_1 — masa złota, g,

C_2 — masa srebra otrzymanego przy ślepej próbie, g,

C_3 — straty srebra poniesione w procesie kupelacji, g,

m — odważka próbki, g.

2.3.1.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać: przy zawartościach złota:

	do 0,00025‰	— 0,00006‰,
powyżej 0,00025	do 0,0004‰	— 0,00007‰,
powyżej 0,0004	do 0,0006‰	— 0,00010‰,
powyżej 0,0006	do 0,0009‰	— 0,00014‰,
powyżej 0,0009	do 0,0014‰	— 0,00020‰,
powyżej 0,0014	do 0,0020‰	— 0,00024‰,
powyżej 0,0020	do 0,0030‰	— 0,00030‰,
powyżej 0,0030	do 0,0045‰	— 0,00040‰,

przy zawartościach srebra:

	do 0,200‰	— 0,0024‰,
powyżej 0,0200	do 0,300‰	— 0,0030‰,
powyżej 0,0300	do 0,0450‰	— 0,0040‰,
powyżej 0,0450	do 0,0675‰	— 0,0050‰,
powyżej 0,0675	do 0,1000‰	— 0,0064‰,
powyżej 0,1000	do 0,1500‰	— 0,0090‰,
powyżej 0,1500	do 0,2250‰	— 0,0114‰,
powyżej 0,2250	do 0,3375‰	— 0,0132‰,
powyżej 0,3375	do 0,4000‰	— 0,0140‰.

2.3.2. Metoda absorpcji atomowej

2.3.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym i pomiar absorpcji atomowej srebra w roztworze kwasu azotowego przy fali rezonansowej o długości 328,1 nm.

2.3.2.2. Aparatura. Spektrofotometr do absorpcji atomowej firmy Perkin-Elmer z lampą do oznaczania srebra.

Parametry aparatury:

długość fali rezonansowej 328,1 nm,

prąd lampy katodowej 12 mA,

szerokość szczeliny 1 mm,

przepływ acetylenu 6,2 dm³/min (wskazania rotametu 32),

przepływ powietrza 24 dm³/min (wskazania rotametu 62).

2.3.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4), roztwory 1+1; 0,5n.

b) Roztwory wzorcowe srebra:

Roztwór A. 0,5000 g srebra rozpuścić w 20 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), ostudzić, prze-

nieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, uzupełnić do kreski wodą potrójnie destylowaną i wymieszać. 1 cm³ roztworu A zawiera 1 mg Ag.

Roztwór B. Odmierzyć 10 cm³ roztworu A do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić do kreski wodą potrójnie destylowaną i wymieszać. 1 cm³ roztworu B zawiera 0,1 mg Ag.

2.3.2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 6 kolb pomiarowych pojemności 50 cm³ odpipetować: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 cm³ roztworu wzorcowego B, dodać po 10 cm³ 0,5n roztworu kwasu azotowego, uzupełnić do kreski wodą. Absorpcję atomową wzorcowych roztworów srebra mierzyć bezpośrednio przed lub po pomiarze absorpcji roztworów badanych.

2.3.2.5. Wykonanie oznaczania. Odważyć próbkę 5 g umieścić w zlewce pojemności 150 cm³ i rozpuścić w 50 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1). Odpędzić tlenki azotu przez gotowanie, rozcieńczyć wodą, ostudzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Przy zawartości srebra do 0,04‰ przenieść pipetą 5 cm³ roztworu do kolby pojemności 25 cm³, a powyżej 0,04‰ srebra do kolby pojemności 100 cm³, dodać 10 cm³ 0,5n roztworu kwasu azotowego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorpcję atomową srebra równolegle z roztworami wzorcowymi.

2.3.2.6. Obliczanie wyników. Zawartość srebra (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{m} \cdot 100$$

w którym:

b — zawartość srebra odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m — odważka próbki, g.

2.3.2.7. Dopuszczalne różnice — wg 2.3.1.6.

2.4. Oznaczanie zawartości niklu

2.4.1. Metoda fotometryczna

2.4.1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym, wyekstrahowanie niklu w postaci kompleksu z dwumetyloglioksymem za pomocą chloroformu, po zamaskowaniu miedzi tiosiarczanem sodowym w środowisku winianowo-octowym. Reekstrakcja niklu do fazy wodnej roztworem kwasu solnego i oznaczanie fotometryczne w postaci kompleksu z dwumetyloglioksymem. Pomiar absorpcji przy długości fali 445 nm.

2.4.1.2. Aparatura. Spektrofotometr z wyposażeniem dla zakresu widma widzialnego lub fotokolorymetr z filtrem o maksimum przepuszczalności przy długości fali 445 nm.

2.4.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4), roztwór 1+1.

b) Kwas solny (1,18), roztwory 1+1 i 0,5n.

c) Amoniak (0,91), roztwory 1+1 i 2+98.

d) Octan sodowy, roztwór buforowy 30-procentowy.

300 g CH₃COONa·3H₂O rozpuścić w wodzie, ustalić pH roztworu w zakresie 6,8 do 7,6 roztworu wodorotlenku sodowego lub lodowatego kwasu octowego, uzupełnić wodą do 1 dm³ i wymieszać.

e) Winian sodowy, roztwór 23-procentowy.

230 g C₄H₄O₆Na₂·2H₂O rozpuścić w wodzie, ustalić pH roztworu w zakresie 6,8 do 7,6 za pomocą roztworu wodorotlenku sodowego lub 60-procentowego roztworu kwasu winowego, uzupełnić wodą do objętości 1 dm³ i wymieszać.

f) Kwas winowy, roztwór 60-procentowy.

g) Tiosiarczan sodowy, roztwór 50-procentowy.

h) Dwumetyloglioksym, 1-procentowy w alkoholu etylowym.

i) Azotan miedziawy, roztwór zawierający w 1 cm³ 0,01 mg miedzi — 10 g miedzi o zawartości 99,99‰ Cu i zawartości niklu poniżej 0,001‰ rozpuścić w 100 cm³ kwasu azotowego (1+1), wygotować tlenki azotu, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

j) Chloroform.

k) Woda bromowa, roztwór nasycony.

l) Wodorotlenek sodowy, roztwór 5n.

m) Nadtlenek wodoru, roztwór 30-procentowy.

n) Dwusodowy wersenian, roztwór 10-procentowy.

o) Wzorcowe roztwory niklu:

Roztwór A. 0,1000 g niklu o zawartości Ni nie mniejszej niż 99,95‰ rozpuścić słabo ogrzewając w 20 ÷ 30 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) i 10 ÷ 15 cm³ roztworu nadtlenu wodoru. Po całkowitym rozpuszczeniu niklu odparować roztwór do sucha, dodać ponownie 20 ÷ 30 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) i odparować do sucha. Rozpuścić sole w 100 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu wzorcowego A zawiera 0,1 mg niklu.

Roztwór B. Odmierzyć 20 cm³ roztworu wzorcowego A do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, dodać 20 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu wzorcowego B zawiera 0,01 mg niklu.

2.4.1.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 7 rozdzielaczy pojemności 100 cm³ odmierzyć kolejno: 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 i 10,0 cm³ roztworu wzorcowego B, dopełnić wodą do objętości 10 cm³, dodać po 10 cm³ roztworu azotanu miedziowego i wymieszać. Do każdego rozdzielacza dodawać kolejno, mieszając jego zawartość po dodaniu każdego roztworu odczynnika: 5 cm³ roztworu

winianu sodowego, 5 cm³ buforowego roztworu octanu sodowego i 15 cm³ roztworu tiosiarczanu sodowego. Ustalić pH w zakresie 6,8 do 7,6 za pomocą roztworu amoniaku (1+1) lub roztworu kwasu winowego, kontrolując wartość pH za pomocą papierków wskaźnikowych o zawężonym zakresie pH od 6,2 do 8,2. Dodać 2 cm³ roztworu dwumetylogliksymu, wymieszać i pozostawić na 2 ÷ 3 min. Wykonać dwukrotną ekstrakcję kompleksu niklu z dwumetylogliksymem używając za każdym razem po 2 cm³ roztworu dwumetylogliksymu i po 10 cm³ chloroformu. Zebrać oba chloroformowe ekstrakty w rozdzielaczu pojemności 100 cm³ i przemyć dwukrotnie porcjami po 10 cm³ roztworu amoniaku (2+98).

Do zebranych w rozdzielaczu pojemności 50 cm³ roztworów amoniaku użytych uprzednio do przemywania ekstraktu chloroformowego, dodać 5 cm³ chloroformu i ekstrahować przez 2 ÷ 3 min. Po rozwarstwieniu się cieczy połączyć chloroformowy ekstrakt z dwoma poprzednimi. Do połączonych chloroformowych ekstraktów dodać dwukrotnie po 10 cm³ 0,5n roztworu kwasu solnego i przeprowadzić dwukrotnie reekstrakcję niklu do warstwy wodnej, wstrząsając za każdym razem zawartość rozdzielacza przez 2 ÷ 3 min. Oba wodne reekstrakty zebrać w kolbie pomiarowej pojemności 50 cm³ i dodawać kolejno, mieszając zawartość kolby po dodaniu każdego roztworu: 2 cm³ roztworu dwumetylogliksymu, 2 cm³ wody bromowej, 10 cm³ roztworu amoniaku (1+1). Po upływie 2 ÷ 3 min od dodania roztworu amoniaku dodać 1 cm³ roztworu wersenianu dwusodowego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorpcję roztworów w odniesieniu do roztworu bez dodatku niklu po upływie 5 ÷ 7 min, lecz nie później niż po 10 ÷ 15 min od momentu dopełnienia roztworu do kreski. Pomiary absorpcji roztworów wzorcowych wykonać w kuwetach o odpowiedniej grubości przy długości fali 445 nm. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

2.4.1.5. Wykonanie oznaczania. W zależności od zawartości niklu odważyć próbkę wg tabl. 2.

Tablica 2

Zawartość niklu %	Odważ- ka próbki g	Objętość roztworu kwasu azotowego (1+1)
od 0,05 do 0,10	1,0	15
powyżej 0,10 do 0,20	0,5	10

Próbkę rozpuścić w podanej ilości roztworu kwasu azotowego (1+1) w zlewce lub kolbce stożkowej pojemności 300 lub 400 cm³ i odpędzić

przez gotowanie tlenki azotu. Odparować roztwór do wydzielenia się białych par kwasu siarkowego, ochłodzić, obmyć ścianki zlewki wodą i ponownie odparować do wydzielania się białych par. Rozpuścić osad soli w 50 ÷ 70 cm³ wody, dodać kroplami roztwór amoniaku (1+1) do pojawienia się nieznaczного osadu lub zmętnienia, następnie dodać kroplami roztwór kwasu solnego (1+1) tylko do rozpuszczenia tego osadu. Przeleć roztwór do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Odmierzyć współmierną część roztworu zawierającego od 0,01 do 0,1 mg niklu w objętości nie większej niż 20 cm³ i przenieść do rozdzielacza pojemności 100 cm³ dopełniając w razie potrzeby wodą do objętości 20 cm³. Następnie dodać roztwory odczynników i przeprowadzić ekstrakcję i reekstrakcję niklu oraz wytworzenie kompleksu niklu z dwumetylogliksymem wg 2.4.1.4. Zmierzyć absorpcję roztworu próbki w odniesieniu do roztworu otrzymanego przy ślepej próbie ze wszystkimi odczynnikami używanymi w trakcie wykonywania oznaczenia.

2.4.1.6. Obliczanie wyników. Zawartość niklu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b \cdot 100}{m}$$

w którym:

b — zawartość niklu odczytana z wykresu wzorcowego, g,

m — odważka próbki odpowiadająca współmiernej części roztworu, g.

2.4.1.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości niklu:

od 0,05 do 0,10‰ — 0,010‰,

powyżej 0,10 do 0,20‰ — 0,015‰,

powyżej 0,20 do 0,60‰ — 0,030‰.

2.4.2. Metoda absorpcji atomowej

2.4.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym i pomiar absorpcji atomowej niklu w roztworze kwasu azotowego przy fali rezonansowej o długości 232,0 nm.

2.4.2.2. Aparatura. Spektrofotometr do absorpcji atomowej firmy Perkin-Elmer z lampą do oznaczania niklu.

Parametry:

— długość fali rezonansowej 232,0 nm,

— prąd lampy katodowej 30 mA,

— szerokość szczeliny 0,3 mm,

— przepływ acetyleny 6,2 dm³/min (wskazanie rotametu 32),

— przepływ powietrza 24 dm³/min (wskazanie rotametu 62).

2.4.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4) i roztwór 3+2.

b) Kwas solny (1,18), roztwór 2n.

c) Roztwory wzorcowe niklu:

Roztwór A. 0,5 g Ni o zawartości 99,99% Ni rozpuścić w 20 cm³ roztworu kwasu azotowego (3+2), ostudzić i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³. Uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu A zawiera 1 mg Ni.

Roztwór B. 10 cm³ roztworu wzorcowego A przenieść do kolby pomiarowej 100 cm³ uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu B zawiera 0,1 mg Ni.

d) Woda redestylowana.

2.4.2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 9 kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ odmierzyć kolejno: 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 cm³ roztworu wzorcowego B i 2,0; 3,0 cm³ roztworu wzorcowego A. Dodać po 10 cm³ 2n roztworu kwasu solnego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Mierzyć absorpcję atomową niklu bezpośrednio przed lub po pomiarze absorpcji roztworów badanych.

2.4.2.5. Wykonanie oznaczania. 0,5 g miedzi umieścić w zlewce pojemności 150 cm³ i rozpuścić w 10 cm³ kwasu azotowego (1,4). Odpędzić tlenki azotu, rozcieńczyć wodą, ostudzić, przenieść do kolby pomiarowej 100 cm³, uzupełnić do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorpcję atomową niklu równolegle z roztworami wzorcowymi.

2.4.2.6. Obliczanie wyników. Zawartość niklu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{m} \cdot 100$$

w którym:

b — zawartość niklu w roztworze wzorcowym, g,

m — odważka próbki, g.

2.5. Oznaczanie zawartości ołowiu

2.5.1. Metoda polarograficzna zmiennoprądowa z falą prostokątną.

2.5.1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym, oddzielenie ołowiu od miedzi przez strącenie amoniakiem na nośniku wodorotlenku żelazowym. Oznaczanie ołowiu metodą polarografii zmiennoprądowej w środowisku 0,5m kwasu nadchlorowego i 1,0m kwasu ortofosforowego w zakresie potencjałów od -0,40 do -0,70 V. Stosuje się metodę dodatku wzorca. Potencjał pików ołowiu względem wewnętrznej elektrody rtęciowej wynosi -0,51 V.

2.5.1.2. Aparatura. Polarograf zmiennoprądowy o napięciu prostokątnym z pełnym wyposażeniem np. polarograf produkcji węgierskiej firmy Radelkis z Budapesztu, typu OH-104.

2.5.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4), roztwór 1+1.

b) Kwas solny (1,18), roztwór 1+1.

c) Kwas nadchlorowy (1,6), roztwór 60-procentowy.

d) Kwas ortofosforowy (1,70), roztwór 1+3.

e) Amoniak (0,91).

f) Nadtlenek sodowy.

g) Azotan amonowy, roztwór 20-procentowy i 1-procentowy.

h) Chlorek żelazowy, roztwór zawierający w 1 cm³ 1 mg żelaza.

1 g żelaza zredukowanego wodorem rozpuścić w 50 cm³ kwasu solnego (1,18) i 5 cm³ roztworu nadtlenu wodoru. Roztwór zagotować do rozłożenia nadmiaru utleniacza, przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

i) **Roztwór A:** 1,000 g ołowiu umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 ÷ 300 cm³ i rozpuścić w 50 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1). Wygotować tlenki azotu, przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu A zawiera 1 mg ołowiu.

Roztwór B: Odmierzyć 10 cm³ roztworu A, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dodać 5 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu B zawiera 0,1 mg ołowiu.

2.5.1.4. Wykonanie oznaczania. Dwie próbki pobrane w ilości wg tabl. 3.

Tablica 3

Zawartość ołowiu %	Od- ważka próbki g	Objętość roztworu kwasu azotowego (1+1) cm ³
od 0,05 do 0,10	2	20
powyżej 0,10 do 0,20	1	15
powyżej 0,20 do 0,50	0,5	10

umieścić w zlewkach lub kolbkach stożkowych pojemności 250 ÷ 500 cm³, rozpuścić w roztworze kwasu azotowego (1+1), ogrzać do wrzenia i gotować przez 3 ÷ 5 min w celu odpędzenia tlenków azotu. Dodać do 10 cm³ 20-procentowego roztworu azotanu amonowego, 25 cm³ roztworu chlorku żelazowego i wytrącić amoniakiem osad wodorotlenku żelazowego służącego jako nośnik dla wodorotlenku ołowiowego. Roztwory ogrzać do wrzenia, gotować około 3 min, a następnie pozostawić na 15 ÷ 20 min w ciepłym miejscu w celu skoagulowania się osadu wodorotlenków. Odsączyć osady przez sączek średniej gęstości i przemywać ciepłym 1-procentowym roztworem azotanu amonowego, aż do uzyskania całkowitego zaniku niebieskiego zabarwienia przesączu. Osady na sączkach rozpuścić 15 ÷ 20 cm³

ciepłego roztworu kwasu solnego (1+1) i przemyć starannie sączek gorącą wodą. Roztwory i wody z przemycia zebrać w zlewkach pojemności 250 ÷ 400 cm³ (roztwór A). Sączki z nierozpuszczonymi osadami umieścić w tyglach niklowych, wysuszyć, spalić, zmieszać pozostałość z 4 ÷ 5 g nadtlenu sodowego i stopić w temperaturze 600 ÷ 700°C. Po ochłodzeniu zawartości tygla wyługować stop około 50 cm³ wody, obmyć tygiel wodą, zobojętnić roztworem kwasu solnego (1+1) do uzyskania słabo kwaśnego odczynu roztworu i połączyć z roztworem A. Z połączonych roztworów wytrącić amoniakiem osad wodorotlenków żelaza i ołowiu, skoagulować, odsączyć przez sączek średniej gęstości i przemyć ciepłą wodą do uzyskania bezbarwnego przesączu.

Rozpuścić osady na sączku w 15 ÷ 20 cm³ ciepłego roztworu kwasu solnego (1+1), przemyć sączek gorącą wodą do całkowitego wymycia żelaza i odparować do sucha. Rozpuścić osady soli w 20 ÷ 30 cm³ wody, dodać po 3 cm³ kwasu nadchlorowego, przelać roztwory do zlewek pojemności 100 cm³ i odparować do wydzielania się par kwasu nadchlorowego. Po ochłodzeniu obmyć wodą ścianki zlewek i ponownie odparować do wydzielania się par. Rozpuścić osad soli w 10 ÷ 15 cm³ wody, przelać roztwór do kolbek pomiarowych pojemności 50 cm³ dodać po 14 cm³ roztworu kwasu ortofosforowego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Część roztworu przelać do naczynka polarograficznego i usunąć tlenek przepuszczając strumień oczyszczonego azotu przez około 15 min. Po dodaniu rtęci zarejestrować pik ołowiu w zakresie potencjałów od -0,40 do -0,7 V.

Analizę należy wykonywać biorąc po dwie równoległe próbki i do jednej z nich po rozpuszczeniu należy dodać taką ilość wzorcowego roztworu ołowiu jaka odpowiada połowie zawartości ołowiu w badanej próbce. Od otrzymanego wyniku należy odjąć zawartość ołowiu otrzymaną w wyniku wykonania ślepej próby ze wszystkimi odczynnikami używanymi w trakcie wykonywania analizy. Pomiary należy wykonać przy tej samej czułości.

2.5.1.5. Obliczanie wyników. Zawartość ołowiu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{h \cdot b \cdot 100}{(H - h) \cdot m}$$

w którym:

- h — wysokość pików badanego roztworu, mm,
- b — ilość ołowiu w danym roztworze wzorcowym, g,
- H — wysokość pików badanego roztworu z dodatkiem wzorcowego roztworu ołowiu, mm,
- m — odważka próbki.

2.5.1.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości ołowiu:

- powyżej 0,05% do 0,10% — 0,005%,
- 0,10% do 0,20% — 0,010%,
- 0,20% do 0,50% — 0,015%.

2.5.2. Metoda absorpcji atomowej

2.5.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym i pomiar absorpcji atomowej ołowiu w roztworze kwasu azotowego przy fali rezonansowej o długości 283,3 nm.

2.5.2.2. Aparatura. Spektrofotometr do absorpcji atomowej Perkin-Elmer z lampą do oznaczania ołowiu.

Parametry aparatury:

- długość fali rezonansowej 283,3 nm,
- prąd lampy katodowej 8 mA,
- szerokość szczeliny 1 mm,
- przepływ acetyleny 0,2 dm³/min (wskazanie rotametu 32),
- przepływ powietrza 24 dm³/min (wskazanie rotametu 62).

2.5.2.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy (1,4), roztwory 1+1.
- b) Kwas solny (1,18), roztwór 2n.
- c) Roztwory wzorcowe ołowiu:

Roztwór A. 0,5 g ołowiu metalicznego o zawartości 99,99% Pb rozpuścić w 20 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), ostudzić, przenieść do kolby pomiarowej 500 cm³ uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. 1 cm³ roztworu A zawiera 1 mg Pb.

Roztwór B. 20 cm³ roztworu wzorcowego A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³ uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. 1 cm³ roztworu B zawiera 0,2 mg Pb.

- d) Woda potrójnie destylowana.

2.5.2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 9 kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ odmierzyc: 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 cm³ roztworu wzorcowego B i 3,0; 4,0; 5,0 cm³ roztworu wzorcowego A, dodać po 10 cm³ 2n roztworu kwasu solnego, uzupełnić wodą potrójnie destylowaną i wymieszać. Zmierzyć absorpcję atomową ołowiu bezpośrednio przed lub po pomiarze absorpcji roztworów badanych.

2.5.2.5. Wykonanie oznaczania. 1 g miedzi umieścić w zlewce pojemności 150 cm³ rozpuścić w 10 cm³ kwasu azotowego (1,4), odpędzić tlenki azotu, rozcieńczyć wodą, ostudzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³ uzupełnić do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorpcję atomową ołowiu równoległe z roztworami wzorcowymi.

2.5.2.6. Obliczanie wyników. Zawartość ołowiu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{m} \cdot 100\%$$

w którym:

b — zawartość ołowiu w roztworze wzorcowym, g,

m — odważka próbki, g.

2.6. Oznaczanie zawartości antymonu

2.6.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym, wydzielenie antymonu na nośniku dwutlenku manganu i ekstrakcyjno-fotometryczne oznaczanie w postaci kompleksu z zielenią brylantową w benzenie przy długości fali 610 nm.

2.6.2. Aparatura. Spektrofotometr dla zakresu widma widzialnego lub fotokolorymetr z filtrem o maksimum przepuszczalności w zakresie 600 ÷ 620 nm.

2.6.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy (1,4), roztwory 1+1, 0,05n.
- Kwas solny (1,18).
- Kwas siarkowy (1,83), roztwory 1+5, 1+1, 1+9.
- Zieleń brylantowa, roztwór 0,2-procentowy.
- Mocznik roztwór nasycony. 50 g mocznika rozpuścić na gorąco w 50 cm³ wody, roztwór przesączyć.
- Azotyn sodowy, roztwór 10-procentowy.
- Chlorek cynawy, roztwór 10-procentowy w kwasie solnym (1,18).
- Benzen.
- Amoniak (0,91) i roztwór 1+1.
- Nadmanganian potasowy roztwór 3-procentowy.
- Siarczan manganawy, roztwór 5-procentowy.
- Pirosiarczan potasowy, stały.
- Nadtlenek wodoru roztwór 30-procentowy.
- Wzorcowe roztwory antymonu:

Roztwór A. 0,1 g antymonu o zawartości 99,99% Sb umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 ÷ 300 cm³, rozpuścić na gorąco w 20—25 cm³ kwasu siarkowego (1,83). Oziębnić roztwór, rozcieńczyć ostrożnie wodą do objętości 150 cm³, ponownie ochłodzić, przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ dopełnić do kreski roztworem kwasu siarkowego (1+9) i wymieszać. 1 cm roztworu A zawiera 0,1 mg Sb.

Roztwór B. Odmierzyć 10 cm³ roztworu wzorcowego A, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, rozcieńczyć do kreski roztworem kwasu siarkowego (1+9) i wymieszać. 1 cm³ roztworu B zawiera 0,01 mg Sb.

2.6.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 8 zlewek pojemności 100 cm³ odmierzyć kolejno

z mikrobiurety: 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 i 3,0 cm³ roztworu wzorcowego antymonu. Zlewki umieścić na płycie i odparować prawie do sucha unikając spiekania, aby osad soli był wilgotny. Następnie dodać po 10 cm³ kwasu solnego (1,18), ogrzewać do momentu pojawienia się pierwszych pęcherzyków i pozostawić na 5 ÷ 10 min w ciepłym miejscu obok płyty. Po ochłodzeniu zawartości zlewki, dodać kroplami roztwór chlorku cynawego do odbarwienia się roztworu. Po upływie 1 min dodać 1 cm³ roztworu azotynu sodowego i pozostawić roztwór na 5 min. Następnie dodać 10 cm³ wody, 1 cm³ roztworu mocznika i przelać roztwór do rozdzielaczy pojemności 150 cm³. Dodać 10 cm³ kwasu solnego (1,18), wody do objętości 60 cm³, 2 cm³ roztworu zieleni brylantowej i wymieszać. Dodać następnie 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1), ponownie wymieszać. Dodać 20 cm³ benzenu i wytrząsać w czasie 1 min. Po rozwarstwieniu się cieczy warstwę wodną odrzucić, a benzenową przelać do suchej i czystej kolbki pomiarowej pojemności 25 cm³. Zmierzyć absorpcję roztworów wzorcowych w kuwetach o odpowiedniej grubości warstwy pochłaniającej przy długości fali 610 nm w odniesieniu do benzenu. Wartość absorpcji otrzymaną dla roztworu, do którego nie dodano wzorcowego roztworu B antymonu należy odjąć od absorpcji otrzymanej dla roztworów wzorcowych.

2.6.5. Wykonanie oznaczania. W zależności od zawartości antymonu odważyć próbkę w ilości podanej wg tabl. 4.

Tablica 4

Zawartość Sb %	Od- ważka próbki g	Ilość kwasu azotowego (1+1) cm ³
od 0,005 do 0,020	2	25
powyżej 0,020 do 0,10	1	15
powyżej 0,10 do 0,50	0,5	10

Odważkę próbki umieścić w zlewce pojemności 250 ÷ 400 cm³ i rozpuścić w podanej ilości kwasu azotowego, ogrzewając umiarkowanie. Odpędzić przez gotowanie tlenki azotu, ochłodzić, rozcieńczyć wodą do objętości 100 ÷ 150 cm³ i zubożnić roztworem amoniaku (1+1) dodając go małymi porcjami do pojawienia się niedużego osadu zasadowych soli miedzi, nie zanikającego w czasie mieszania roztworu. Następnie dodać kroplami roztwór kwasu azotowego (1+1) do rozpuszczenia osadu lub zmętnienia powstałego wskutek utworzenia się zasadowych soli miedzi, jednak należy unikać nadmiaru tego kwasu ponieważ roztwór próby powinien być kwaśny (pH 2 ÷ 3). Roztwór

próby rozcieńczyć do objętości około 200 cm³, a następnie dodać 5 cm³ roztworu siarczanu manganowego, 3 cm³ roztworu nadmanganianu potasowego, ogrzać do wrzenia, gotować w czasie 2 ÷ 3 min i pozostawić na 30 min do skoagulowania się osadu.

Odsączyć osad dwutlenku manganu przez twardy sączek z niedużą ilością masy sączkowej i przeemyć osad na sączku 3 — 4 razy gorącym 0,05n roztworem kwasu azotowego. Przesącz zebrać w tej samej zlewce lub kolbie stożkowej, w której przeprowadzano strącenia. Dodać do przesączu ponownie 5 cm³ roztworu siarczanu manganowego, 3 cm³ roztworu nadmanganianu potasowego, ogrzewać do wrzenia, gotować w czasie 2 ÷ 3 min do skoagulowania, przesączyć przez ten sam sączek. Przeemyć osad kilkakrotnie gorącym 0,05n roztworem kwasu azotowego do odmycia miedzi. Przemyty osad rozpuścić na sączku w 10 ÷ 15 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+5) i w kilkunastu kroplach roztworu nadtlenku wodoru. Zebrać przesącz do zlewki, w której wytrącono osad dwutlenku manganu i przeemyć sączek 4 — 5 razy gorącą wodą. Sączek z nierozpuszczonym osadem umieścić w tyglu porcelanowym, wysuszyć i spalić, a pozostałość stopić z 1,0 ÷ 1,5 g pirosiarczanu potasowego. Wylugować następnie w 10 ÷ 15 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+5) i otrzymany roztwór dołączyć do głównego roztworu otrzymanego po rozpuszczeniu osadu dwutlenku manganu. Połączone roztwory ogrzać do wrzenia, gotować w czasie 10 ÷ 15 min w celu rozłożenia nadmiaru nadtlenku wodoru, a następnie po ochłodzeniu przelać do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³ lub 500 cm³ dopełnić do kreski roztworem kwasu siarkowego (1+9) i wymieszać.

Odmierzyć współmierną część roztworu zawierającego od 0,01 do 0,03 mg antymonu do zlewki pojemności 100 cm³ i ogrzewać do wydzielania się białych par kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu obmyć wodą ścianki zlewki i odparować roztwór prawie do sucha aby otrzymać wilgotny osad soli, lecz uniknąć spiekania. Dalej postępować jak przy krzywej wzorcowej w 2.6.4. Równocześnie należy wykonać ślepą próbę ze wszystkimi odczynnikami stosowanymi w trakcie analizy i otrzymany rezultat uwzględnić przy obliczaniu zawartości antymonu w badanej próbce.

2.6.7. Obliczanie wyników. Zawartość antymonu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{m} \cdot 100$$

w którym:

b — zawartość antymonu odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m — odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczenia części roztworu, g.

2.6.8. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości antymonu:

od 0,005 do 0,020‰ — 0,001‰,
powyżej 0,02 do 0,10‰ — 0,006‰,
powyżej 0,10 do 0,50‰ — 0,05‰.

2.7. Oznaczanie zawartości bizmutu

2.7.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym oddzielenie bizmutu od miedzi w środowisku 2n roztworu kwasu solnego przy pomocy anionitu i fotometryczne oznaczenie bizmutu w postaci kompleksu z oranżem ksylenolowym przy długości fali 545 nm.

2.7.2. Aparatura

a) Spektrofotometr z wyposażeniem dla zakresu widma widzialnego lub fotometr z filtrem o maksimum przepuszczalności w zakresie 530 ÷ 550 nm.

b) Kolumny jonitowe o średnicy 6 ÷ 8 mm i wysokości 25 ÷ 30 cm.

2.7.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4), roztwory 1+1; 1n; 1+20.

b) Kwas siarkowy (1,83) i roztwór.

c) Kwas solny (1,18) i roztwory 2n, (1+1).

d) Mieszanina kwasu solnego (1,18) i azotowego (1,4): 300 cm³ kwasu solnego (1,18) zmieszać ze 100 cm³ kwasu azotowego (1,4). Używać mieszaninę świeżo przygotowaną.

e) Amoniak (0,91), roztwór 1+1.

f) Pirosiarczan potasowy stały.

g) Kwas askorbinowy, roztwór 5-procentowy świeżo przygotowany.

h) Wodorotlenek sodowy, roztwór 0,5n.

i) Fluorek sodowy, roztwór 0,1-procentowy.

j) Oranż ksylenolowy, roztwór 0,1-procentowy w 0,1n roztworze kwasu azotowego — świeżo przygotowany.

k) Rodanek amonowy, roztwór 10-procentowy.

l) Chlorek żelazowy, roztwór zawierający w 1 cm³ 1 mg żelaza; 1 g żelaza zredukowanego wodorem rozpuścić w 50 cm³ kwasu solnego (1,18) i 5 cm³ roztworu nadtlenku wodoru. Roztwór zagotować do rozłożenia nadmiaru utleniacza, przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

m) Wzorcowe roztwory bizmutu:

Roztwór A. 0,1 g bizmutu o zawartości 99,99‰ Bi rozpuścić w 20 cm³ kwasu azotowego (1,4). Ogrzać roztwór do wrzenia i gotować w czasie 3 ÷ 5 min, w celu usunięcia tlenków azotu. Po ochłodzeniu, przelać roztwór do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu wzorcowego A zawiera 0,1 mg bizmutu.

Roztwór B. Odmierzyć 10 cm³ roztworu A i przenieść do kolby pomiarowej pojemności

100 cm³, dodać 20 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1) dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Kwas azotowy powinien być oczyszczony od tlenków azotu przez gotowanie w czasie 5 ÷ 8 min. 1 cm³ roztworu wzorcowego B zawiera 0,01 mg Bi.

n) Anionit silnie zasadowy taki, jak Amberlit IRA-400, Dewex-1 itp., frakcja o średnicy ziarna od 0,1 ÷ 0,3 mm. Około 100 g anionitu umieścić w zlewce pojemności 600 ÷ 800 cm³, dodać 300 ÷ 400 cm³ wody i pozostawić na 24 godz w celu doprowadzenia do końca procesu pęcznienia. Wydzielić za pomocą sit o wymiarach oczek 0,3 mm i 0,20 mm frakcję zawierającą ziarna o tych wymiarach. Nadziarno rozdrobnić w móżdżerzu porcelanowym i ponownie przesiać przez ww. sita.

Umieścić anionit w cylindrycznym lejku rozdzielczym pojemności 250 ÷ 500 cm³ na dnie, którego umieszczono warstwę waty szklanej i przemywać 2-procentowym roztworem kwasu solnego do całkowitego wymycia żelaza (próba z roztworem rodanku amonowego). Następnie przemywać anionit wodą do odczynu obojętnego (wg wskaźnika czerwieni metylowej). Przemyć anionit 0,5n roztworem wodorotlenku sodowego aż do całkowitego usunięcia jonów chlorkowych (próba z roztworem azotanu srebrowego) i następnie wodą do uzyskania obojętnego odczynu (wg czerwieni metylowej). Przeprowadzić anionit w formę chlorkową przepuszczając 150 ÷ 200 cm³ 2n kwasu solnego.

Przenieść anionit do kolumny jonitowej o średnicy 6 ÷ 8 mm, którą może być także biureta pojemności 50 cm³, na dno której położono warstwę szklanej waty. Średnica kolumny powinna 20-krotnie lub więcej przewyższać średnicę największego ziarna. Optymalny stosunek wysokości warstwy jonitu do średnicy kolumny powinien kształtować się jak 20:1 (12 ÷ 16 cm dla kolumny o średnicy 6 ÷ 8 mm). Po wymyciu bizmutu z kolumny za pomocą 100 cm³ ogrzanego do 80°C roztworu kwasu azotowego (1+20), należy przemyć kolumnę 100 ÷ 150 cm³ wody przy szybkości przepływu 2 cm³/min. Następnie przepuścić z szybkością 1 cm³/min 100 cm³ 2n roztworu kwasu solnego w celu przeprowadzenia kolumny (do następnego cyklu) w postać chlorkową.

2.7.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 8 zlewek pojemności 100 cm³ odmierzyć kolejno: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 i 10,0 cm³ wzorcowego roztworu B bizmutu i ostrożnie odparować do sucha, unikając spiekania się osadu. Dodać po 5 cm³ 1n kwasu azotowego, 20 cm³ wody, ogrzać do rozpuszczenia się osadu soli i przelać roztwory do kolbek pomiarowych pojemności 50 cm³. Następnie dodawać kolejno mieszając zawartość kolbki: 2 cm³ roztworu kwasu askorbinowego, po upływie

5 min dodać 2 cm³ roztworu fluorku sodowego, 2 cm³ roztworu oranżu ksylenolowego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Po upływie 10 min zmierzyć absorpcję roztworów wzorcowych w kuwetach o odpowiedniej grubości warstwy względem roztworu nie zawierającego dodatku roztworu wzorcowego bizmutu.

2.7.5. Wykonanie oznaczania. W zależności od zawartości bizmutu odważyć próbkę w ilości podanej wg tabl. 5.

Tablica 5

Zawartość bizmutu %	Od- waż- ka prób- ki g	Ilość mieszaniny kwasu azotowego i solnego cm ³	Objętość 2n roztworu kwasu solnego cm ³
od 0,0001 do 0,001	10	50	200
powyżej 0,001 do 0,005	5	30	100
powyżej 0,005 do 0,01	2	20	40
powyżej 0,01 do 0,02	1	10	20

Odważkę próbki umieścić w zlewce pojemności 250 ÷ 600 cm³ i rozpuścić w odpowiedniej ilości mieszaniny kwasów azotowego i solnego i odparować prawie do sucha. Dodać 25 ÷ 30 cm³ kwasu solnego (1,18) i odparować do sucha powtarzając jeszcze raz dodawanie takiej samej ilości kwasu solnego i odparowanie do sucha w celu całkowitego odpędzenia kwasu azotowego. Rozpuścić suchą pozostałość w 50 ÷ 100 cm³ 2n roztworu kwasu solnego, przesączyć przez gęsty sączek z nie-dużą ilością masy sączkowej i przemyć 30 ÷ 50 cm³ 2n roztworem kwasu solnego, a następnie wodą do całkowitego odmycia miedzi. Przesączyć odparować do sucha i ponownie rozpuścić w odpowiedniej wg tabl. 5 ilości 2n roztworu kwasu solnego. Osad na sączku przemyć 20 ÷ 30 cm³ gorącego roztworu amoniaku (1+1) w celu rozpuszczenia chlorku srebra, przemyć ciepłą wodą, umieścić w porcelanowym tyglu, wysuszyć i spalić sączek. Pozostałość stopić w 0,5 ÷ 3 g piro-siarczanu potasowego, ochłodzić i wyługować stop 20 ÷ 25 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1). Rozcieńczyć roztwór do objętości 100 cm³, dodać 20 cm³ roztworu chlorku żelazowego, ogrzać prawie do wrzenia i zobojętnić amoniakiem do wytrącenia się osadu wodorotlenków. Pozostawić w ciepłym miejscu obok płyty na 15 ÷ 20 min w celu koagulacji osadu. Odsączyć osad przez sączek średniej gęstości i przemyć 3 — 4 razy gorącą wodą. Rozpuścić osad wodorotlenków w 20 ÷ 25 cm³ ciepłego roztworu kwasu solnego (1+1) i przemywać 4 — 5 razy wodą. Otrzymany

roztwór odparować do sucha. Suchą pozostałość rozpuścić w 20 cm³ 2n roztworu kwasu solnego i dołączyć do głównego roztworu. Główny roztwór przepuszczać przez kolumnę jonitową z szybkością 1 cm³/min. Przemyć kolumnę w celu odmycia miedzi 100 cm³ 2n roztworu kwasu solnego i następnie przemywać 50 cm³ lub więcej 0,02n roztworu kwasu solnego do całkowitego wycięcia żelaza (próba z rodankiem amonu). Sprawdzenie wymywania bizmutu przeprowadzić z szybkością 2 cm³/min za pomocą 100 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+20) ogrzanego do temperatury 80°C, dodając bez przerwy porcjami po 10 ÷ 15 cm³. Wyciek zebrać do zlewki pojemności 250 cm³ i odparować do sucha.

Jeśli zawartość bizmutu znajduje się w zakresie 0,01 do 0,10 mg użyć do oznaczania całą próbkę po rozpuszczeniu jej w 5 cm³ 1n roztworu kwasu azotowego i rozcieńczeniu wodą do objętości 30 cm³.

Gdy zawartość bizmutu jest większa rozpuścić osad soli w 10 lub 20 cm³ 1n roztworu kwasu azotowego i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 lub 200 cm³.

Do oznaczania odmierzyć współmierną część roztworu próbki zawierającą od 0,01 do 0,1 mg bizmutu, przenieść do zlewki pojemności 100 cm³, odparować ostrożnie do sucha nie dopuszczając do spiekania się osadu soli i dalej postępować jak w 2.7.4. Absorbancję roztworu próbki zmierzyć względem roztworu ślepej próby wykonanej z użyciem wszystkich odczynników i operacji analitycznych jak przy próbce badanej.

2.7.6. Obliczanie wyników. Zawartość bizmutu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{m} \cdot 100$$

w którym:

b — zawartość bizmutu odczytana z krzywej wzorcowej, g,

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

2.7.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartościach bizmutu:

od 0,00001 — 0,001‰ — 0,00005‰,
powyżej 0,001 — 0,005‰ — 0,0005‰,
powyżej 0,005 — 0,01‰ — 0,0008‰,
powyżej 0,01 — 0,02‰ — 0,001‰.

2.8. Oznaczanie zawartości cyny

2.8.1. Metoda polarograficzna zmiennoprądowa

2.8.1.1. Zasada metody oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym z dodatkiem nadtlenu wodoru i ekstrakcyjne oddzielenie cyny chloroformem w postaci kompleksu z kupferonem w obecności tiomocznika, maskującego jony miedzi. Po rozłożeniu substancji organicznych oznaczenie

cyny metodą polarografii zmiennoprądowej o napięciu prostokątnym w środowisku 5n roztworu kwasu solnego w zakresie potencjałów od 0,4 do 0,6 V. Potencjał pikowy cyny względem wewnętrznej elektrody rtęciowej wynosi 0,50 V.

2.8.1.2. Aparatura. Polarograf zmiennoprądowy o napięciu prostokątnym z pełnym wyposażeniem np. produkcji węgierskiej, typ OH-104, firmy Radelkis, Budapeszt.

2.8.1.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy (1,4).
- Kwas nadchlorowy (1,6), roztwór 60-procentowy.
- Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1 i 1+9.
- Kwas solny (1,18) i roztwory 1+1 i 1+9.
- Wodorotlenek sodowy, roztwór 4-procentowy.
- Nadtlenek wodoru, roztwór 30-procentowy.
- Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10-procentowy.
- Kupferon, roztwór 2-procentowy.
- Tiomocznik, roztwór 10-procentowy.
- Nadtlenek sodowy.
- Chloroform.
- Azot.
- Wzorcowe roztwory cyny:

Roztwór A. 1 g cyny umieścić w kolbie okrągłodennej lub stożkowej ze szlifem i chłodnicą wodną i rozpuścić na gorąco w 200 cm³ kwasu solnego (1,18). W celu uniknięcia strat cyny połączyć kolbę z chłodnicą przed rozpoczęciem ogrzewania roztworu. Po rozpuszczeniu cyny przelać roztwór do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu A zawiera 1 mg cyny.

Roztwór B. Do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ wlać 200 cm³ kwasu solnego (1,18), następnie wprowadzić 10 cm³ roztworu wzorcowego A, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór należy używać w czasie nie dłuższym niż 8 godz. 1 cm³ roztworu wzorcowego B zawiera 0,01 mg cyny.

2.8.1.4. Wykonanie oznaczania. W zależności od zawartości cyny odważyć próbkę w ilości podanej wg tabl. 6.

Tablica 6

Zawartość Sn %	Od- waż- ka prób- ki g	Ilość kwasu solnego (1,18) cm ³	Ilość nadtlenku wodoru cm ³
powyżej 0,001 do 0,005	5	45	20
powyżej 0,005 do 0,02	2,5	40	15
powyżej 0,02 do 0,10	1	15	10
powyżej 0,10 do 0,20	0,5	13	5

Odważkę próbki umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 ÷ 500 cm³ i rozpuścić w podanej ilości kwasu solnego (1,18) i nadtlenku wodoru dodawanego niedużymi porcjami. Kolbę przykryć szkiełkiem zegarkowym. Po rozpuszczeniu próbki ogrzać roztwór do wrzenia i gotować w czasie około 5 min w celu rozłożenia nadtlenku wodoru. Następnie rozcieńczyć roztwór wodą do objętości około 100 cm³. Gdy próbka rozpuszcza się całkowicie przelać roztwór do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³ (dla odważek 2,5 ÷ 5,0 g) lub 100 cm³ (dla odważek 0,5 ÷ 1,0 g). Jeżeli pozostał nierozpuszczony osad, to należy przesączyć roztwór przez gęsty sączek i zebrać przesącz w zlewce pojemności 250 ÷ 400 cm³. Sączek z osadem przemyć 5 — 6 razy niedużymi porcjami gorącej wody, umieścić w tyglu niklowym, wysuszyć, spalić sączek i stopić pozostałość z 2 ÷ 5 g nadtlenku sodowego. Po ochłodzeniu rozpuścić stop w 20 ÷ 30 cm³ wody, zubożyć roztworem kwasu solnego (1+1) i połączyć z głównym roztworem. Połączone roztwory odparować w razie potrzeby do mniejszej objętości i przelać do kolby pomiarowej pojemności 250 lub 100 cm³.

Odmierzyć współmierną część roztworu próbki wg tabl. 7, przenieść do rozdzielacza pojemności 150 cm³ i uzupełnić w razie potrzeby do objętości 50 cm³ roztworem kwasu solnego (1+9).

Tablica 7

Zawartość cyny ‰	Od- waż- ka prób- ki g	Objętość roztworu po roz- cieńczeniu cm ³	Objętość roztworu pobranego do analizy cm ³
powyżej 0,001 do 0,005	5	250	25
powyżej 0,005 do 0,02	2,5	250	50
powyżej 0,02 do 0,10	1	200	20
powyżej 0,10 do 0,20	0,5	200	20

Dodać przy ciągłym mieszaniu 50 cm³ roztworu tiomocznika, 5 cm³ roztworu kupferonu, po upływie 2 min 10 cm³ chloroformu i ekstrahować przez 2 min. Warstwę chloroformową przelać do innego rozdzielacza pojemności 100 cm³. Dodać 5 cm³ roztworu kupferonu, 10 cm³ chloroformu i ekstrakcję powtórzyć jeszcze dwukrotnie. Połączone w rozdzielaczu ekstrakty chloroformowe przemyć dwukrotnie porcjami po 5 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+9). Roztwory z przemycia wylać. Ekstrakt chloroformowy przenieść do zlewki pojemności 100 cm³, dodać 5 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1), 5 cm³ kwasu azotowego (1,4), 2 cm³ kwasu nadchlorowego i parować do wydzielania się białych par. Roztwór przelać

do kolby pomiarowej pojemności 25 cm³, obmyć zlewkę 5 ÷ 10 cm³ wody, dodać 2 cm³ roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 10 cm³ kwasu solnego (1,18), dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Część roztworu przelać do naczynka polarograficznego, usunąć rozpuszczony tlen przepuszczając strumień oczyszczonego azotu w czasie około 15 min. Po dodaniu rtęci zarejestrować za pomocą zmiennoprądowego polarografu pik cyny w zakresie potencjałów od 0,40 do 0,60 V względem wewnętrznej elektrody rtęciowej. Zawartość cyny można oznaczać metodą dodatku wzorcowego roztworu lub wykresu wzorcowego.

W pierwszym przypadku należy wykonywać analizę z dwóch równoległych próbek dodając do jednej z nich po rozpuszczeniu taką ilość wzorcowego roztworu cyny, jaka odpowiada zawartości cyny w badanej próbce. Równolegle należy wykonać trzy próby kontrolne (ślepe) ze wszystkimi stosowanymi odczynnikami i roztworami. Średnią arytmetyczną wyników prób kontrolnych (ślepych) należy odjąć od wyniku badanej próby.

Przy metodzie wykresu wzorcowego należy go sporządzić w następujący sposób: 10 g miedzi otrzymanej w wyniku podwójnej rafinacji elektrolitycznej (o zawartości cyny poniżej 0,0001%) rozpuścić w zlewce pojemności 600 cm³ w 120 cm³ kwasu solnego (1,18) i 20 cm³ roztworu nadtlenku wodoru. Po rozłożeniu nadmiaru nadtlenku wodoru w czasie kilkuminutowego gotowania, ochłodzić roztwór, przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Do sporządzenia wykresu wzorcowego odmierzyć biuretą 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 i 10,0 cm³ roztworu wzorcowego B do rozdzielaczy pojemności 100 cm³. Do każdego roztworu wzorcowego w rozdzielaczu odmierzyć po 50 cm³ roztworu miedzi i postępować dalej jak przy wykonywaniu oznaczania. Równolegle należy wykonać trzy próby kontrolne ze wszystkimi stosowanymi odczynnikami i roztworami, lecz bez dodatku wzorcowego roztworu B cyny. Oznaczoną wysokość pików otrzymaną w wyniku próby kontrolnej należy odjąć od wysokości pików, otrzymanych dla roztworów wzorcowych.

2.8.1.5. Obliczanie wyników. Zawartość cyny (X) w procentach obliczyć wg wzorów:

a) Dla metody z dodatkiem roztworu wzorcowego

$$X = \frac{h \cdot b \cdot 100}{(H - h) \cdot m}$$

w którym:

- h — wysokość pików badanego roztworu, mm,
- b — zawartość cyny w danym roztworze wzorcowym, g,

H — wysokość pików badanego roztworu z dodatkiem wzorcowego roztworu cyny, mm,
 m — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

b) Dla metody wykresu wzorcowego:

$$X = \frac{b \cdot 100}{m}$$

w którym:

b — ilość cyny oznaczona na podstawie wykresu, g,

m — odważka próbki, g.

2.8.1.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości cyny:

powyżej 0,001 do 0,005‰ — 0,0005‰,

powyżej 0,005 do 0,02‰ — 0,002‰,

powyżej 0,02 do 0,10‰ — 0,005‰,

powyżej 0,10 do 0,20‰ — 0,01‰.

2.8.2. Metoda fotometryczna

2.8.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym, wydzielenie cyny na nośniku dwutlenku manganu i fotometryczne oznaczanie w postaci kompleksu z fenylofluoronom przy długości fali 510 nm.

2.8.2.2. Aparatura. Spektrometr dla zakresu widma widzialnego lub fotokolorymetr z filtrem o maksimum przepuszczalności w zakresie 500 ÷ 520 nm.

2.8.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4), roztwory 1+1 i 1+200.

b) Kwas siarkowy (1,83), roztwory 1+4 i 1+5.

c) Kwas cytrynowy, roztwór 50-procentowy.

d) Kwas askorbinowy, roztwór 5-procentowy, świeżo przygotowany.

e) Amoniak (0,91), roztwór 1+1.

f) Nadmanganian potasowy, roztwór 3-procentowy.

g) Azotan manganowy, roztwór 5-procentowy.

h) Nadtlenek wodoru, roztwór 30-procentowy.

i) Nadtlenek sodowy, stały.

j) Żelatyna, roztwór 1-procentowy, świeżo przygotowany.

k) Alkohol etylowy.

l) Wodorotlenek sodowy, roztwór 5n.

m) Fenylofluoron, roztwór 0,05-procentowy w alkoholu etylowym: 0,05 g fenylofluoronu rozpuścić na łaźni wodnej w 100 cm³ alkoholu etylowego zawierającego 1 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) i przesączyć. Roztwór należy przechowywać w ciemnym miejscu.

n) Wzorcowe roztwory cyny:

Roztwór A. 0,1 g cyny rozpuścić w 100 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1). Po ochłodzeniu dodać 100 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1), ochłodzić ponownie, przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, dopełnić wodą do

kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu A zawiera 0,1 mg cyny.

Roztwór B. Odmierzyć mikrobiuretą 10 cm³ roztworu wzorcowego A do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dodać 20 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1), ochłodzić, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu B zawiera 0,01 mg cyny.

2.8.2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 9 zlewek pojemności 50 cm³ odmierzyć z mikrobiurety: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 i 7,0 cm³ roztworu wzorcowego B cyny. Roztwory wzorcowe odparować prawie do sucha tak, aby osad soli pozostał wilgotny, nie spieczony. Osad soli rozpuścić w 10 cm³ wody, dodać 5 cm³ roztworu kwasu cytrynowego i zobojętnić 5n roztworem wodorotlenku sodowego do odczynu obojętnego. Następnie dodać 4 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+4), przelać do kolbki pomiarowej pojemności 50 cm³. Po dodaniu każdego roztworu odczynnika roztwór należy wymieszać. Dodać 2 cm³ roztworu kwasu askorbinowego i pozostawić roztwór na 5 min. Następnie dodać 10 cm³ alkoholu etylowego, 2 cm³ roztworu żelatyny, 5 cm³ roztworu fenylofluoronu, dopełnić wodą do kreski i starannie wymieszać. Po upływie 1 godz zmierzyć absorpcję wzorcowych roztworów przy długości fali 510 nm w kuwetach o odpowiedniej grubości warstwy pochłaniającej w odniesieniu do roztworu nie zawierającego cyny.

2.8.2.5. Wykonanie oznaczania. W zależności od zawartości cyny odważyć próbkę w ilości podanej wg tabl. 8.

Tablica 8

Zawartość Sn ‰	Od- waż- ka prób- ki g	Objętość roztworu HNO ₃ (1+1) dm ³	Obję- tość roz- tworu prób- ki cm ³	Objętość pobrana do analizy cm ³
powyżej 0,001 do 0,005	5	50	250	50
powyżej 0,005 do 0,02	2,5	25	250	25
powyżej 0,02 do 0,10	1	10	200	10
powyżej 0,10 do 0,20	0,5	5	200	10

Odważkę próbki umieścić w zlewce lub kolbie stożkowej pojemności 250 ÷ 500 cm³ i rozpuścić w podanej wyżej ilości roztworu kwasu azotowego (1+1). Odpędzić przez gotowanie tlenki azotu, rozcieńczyć wodą do objętości 100 ÷ 150 cm³ i zobojętnić roztworem amoniaku (1+1), dodając go małymi porcjami do pojawienia się niedużego osadu zasadowych soli miedzi, nie znikającego w czasie mieszania roztworu próby. Następnie

dodać kroplami do roztworu próby roztwór kwasu azotowego (1+1) do rozpuszczenia powstałego osadu lub zmętnienia, jednak należy unikać nadmiaru tego kwasu, ponieważ roztwór próby powinien być kwaśny o $\text{pH} = 2 \div 3$. Następnie dodać 5 cm³ roztworu azotanu manganowego, 3 cm³ roztworu nadmanganianu potasowego, ogrzać do wrzenia, gotować w czasie 2 — 3 min i pozostawić na 20 ÷ 30 min do skoagulowania się osadu. Odsączyć osad dwutlenku manganu przez twardy sączek i przemyć osad na sączku 4 — 5 razy gorącym roztworem kwasu azotowego (1+200). Przesącz zebrać w tej samej zlewce lub kolbie stożkowej, w której przeprowadzono strącanie osadu dwutlenku manganu. Do przesączu ponownie dodać 5 cm³ roztworu azotanu manganowego, 3 cm³ roztworu nadmanganianu potasowego, ogrzać do wrzenia, gotować przez 2 — 3 min i po skoagulowaniu w czasie 20 ÷ 30 min przesączyć przez ten sam sączek, na którym znajduje się pierwszy osad. Przemyć osad gorącym roztworem kwasu azotowego (1+200) aż do zaniku niebieskiego zabarwienia pochodzącego od azotanu miedziowego. Przemyty osad rozpuścić na sączku w 10 ÷ 15 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+5) i w kilkunastu kroplach roztworu nadtlenku wodoru. Zebrać przesącz do zlewki lub kolby, w której wytrącono osad dwutlenku manganu i przemyć sączek 4 — 5 razy gorącą wodą. Sączek z nierozpuszczonym osadem umieścić w tyglu niklowym, wysuszyć i spalić sączek, a pozostałość stopić z 2 ÷ 3 g nadtlenku sodowego. Po ochłodzeniu, rozpuścić stop w 20 ÷ 30 cm³ wody, zubożyć roztworem kwasu siarkowego (1+5) i połączyć z głównym przesączem. Połączone roztwory odparować w razie potrzeby do mniejszej objętości i przelać do kolby pomiarowej pojemności 250 lub 200 cm³,

dodać 50 lub 40 cm³ kwasu siarkowego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Odmierzyć współmierną część roztworu próbki wg tabl. 8, zawierającą od 0,01 do 0,06 mg cyny i przenieść do zlewki pojemności 50 ÷ 150 cm³. Odparować roztwór próby prawie do sucha, uważając, aby osad soli pozostał wilgotny, nie spieczony. Dalej postępować analogicznie jak przy przygotowaniu krzywej wzorcowej wg 2.8.2.4. Zmierzyć absorpcję roztworu próby odnośnie wykonanej równolegle ślepej próby.

2.8.2.6. Obliczanie wyników. Zawartość cyny (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{m} \cdot 100$$

w którym:

- b — zawartość cyny odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- m — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

2.8.2.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartościach cyny:

- powyżej 0,001 do 0,005‰ — 0,0005‰,
- powyżej 0,005 do 0,02‰ — 0,002‰,
- powyżej 0,02 do 0,10‰ — 0,005‰,
- powyżej 0,10 do 0,20‰ — 0,01‰.

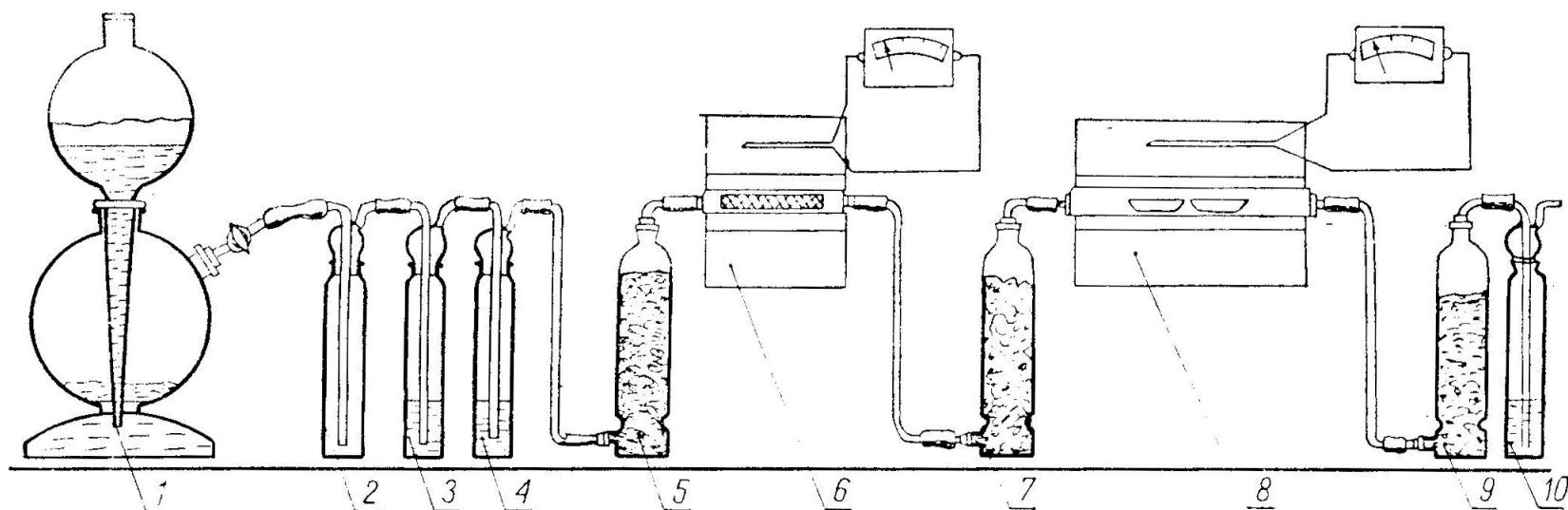
2.9. Oznaczanie zawartości tlenu

2.9.1. Metoda redukcji w atmosferze wodoru

2.9.1.1. Zasada oznaczania. Redukcja tlenu i siarczku miedziowego w strumieniu oczyszczonego wodoru w temperaturze 850°C i oznaczanie tlenu na podstawie zmniejszenia się masy próbki, po uwzględnieniu zawartości siarki.

2.9.1.2. Aparatura i przyrządy (rysunek)

a) Piece elektryczne syilitowe rurowe, typ RSR-1 — 2 sztuki.



BN-74/0828-05

Aparatura do oznaczania tlenu

- 1 — aparat Kippa, 2 — płuczka pusta, 3 — płuczka z roztworem dwuchromianu potasowego w kwasie siarkowym, 4 — płuczka z roztworem wodorotlenku potasowego, 5 — kolumna wypełniona żelazem krzemionkowym zabarwiony solami kobaltu, 6 — piec syilitowy typu PSR-1 z siatką miedzianą albo azbestem platynowym w rurze, 7 — kolumna z pięciotlenkiem fosforu, 8 — piec syilitowy rurowy typu PSR-1 do redukcji próbek, 9 — kolumna z granulowanym wodorotlenkiem potasowym, 10 — płuczka ze stężonym kwasem siarkowym.

b) Butla z wodorem zaopatrzona w wentyl redukcyjny lub aparat Kippa.

c) Płuczki do gazów.

d) Kolumny do oczyszczania i osuszania gazów.

2.9.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy (1,83).

b) Dwuchromian potasowy, roztwór 10-procentowy w roztworze kwasu siarkowego 5+95.

c) Alkohol etylowy.

d) Wodorotlenek potasowy, roztwór 30-procentowy.

e) Żel krzemionkowy szerokoporowaty, gruboziarnisty, zabarwiony solami kobaltu. Nasycić żel krzemionkowy 5-procentowym roztworem chloru kobaltowego w czasie kilku godz. Odsączyć żel krzemionkowy na lejku Büchnera i wysuszyć w temperaturze $180 \div 200^{\circ}\text{C}$ (nie wyżej), mieszając od czasu do czasu do osiągnięcia niebieskiej barwy. Jeżeli podczas użytkowania w większej części warstwy żelu nastąpi zmiana zabarwienia z niebieskiego na różowe, świadczy to o nasyceniu go wilgocią i o konieczności ponownego wysuszenia w temperaturze $180 \div 200^{\circ}\text{C}$.

f) Pięciotlenek fosforu.

g) Azbest włóknisty lub wata szklana.

h) Azbest platynowany albo zwinięta siatka, lub linka miedziana.

j) Wodór z butli stalowej lub z aparatu Kippa.

Oczyszczanie wodoru. Wodór przepuścić przez płuczkę 3 w celu oczyszczenia od związków gazowych siarki, fosforu, arsenu itp. działaniem roztworu dwuchromianu potasowego w kwasie solnym, następnie przez płuczkę 4 napełnioną roztworem wodorotlenku potasowego w celu uniknięcia kwaśnych par oraz dwutlenku węgla. Dalej przepuścić wodór w celu osuszenia przez kolumnę 5 napełnioną wysuszonym i zabarwionym na kolor niebieski żelem krzemionkowym. Oczyszczony i osuszony wodór przepuścić w celu usunięcia śladów tlenu przez rurę pieca sylitowego 6, w której znajduje się linka miedziana o długości $20 \div 25 \text{ cm}^3$. Następnie w celu osuszenia przepuścić wodór przez kolumnę 7 wypełnioną pięciotlenkiem fosforu zmieszany z włóknistym azbestem lub watą szklaną.

j) Cynk cz.d.a., laski.

2.3.1.4. Wykonanie oznaczania. W zależności od zawartości tlenu odważyć próbkę wg tabl. 9.

Tablica 9

Zawartość tlenu %	Odważka próbki g
powyżej 0,05 do 0,10	30
powyżej 0,10 do 0,15	20
powyżej 0,15 do 0,30	10

Próbka powinna być w postaci wiórków o grubości około 0,5 mm, o powierzchni błyszczącej bez nalotu powierzchniowych tlenków. Przemycić wiórki alkoholem etylowym i wysuszyć w temperaturze $70 \div 80^{\circ}\text{C}$, (nie wyższej). Przemycie i wysuszone wiórki miedzi przenieść za pomocą pin-cety w uprzednio wyprażone do stałej masy, w temperaturze 850°C w atmosferze oczyszczonego wodoru, zważonych łądek porcelanowych. Jednocześnie można umieszczać w piecu 2 — 3 łądki w zależności od wielkości łądek i odważek. Łódki z próbkami umieścić w środkowej strefie rury pieca 5. Rurę pieca zamknąć szczelnie korkami gumowymi z osadzonymi w nich rurkami szklanymi dla doprowadzenia wodoru do wnętrza rury pieca i odprowadzaniu jego nadmiaru na zewnątrz. Wodór po wyjściu z pieca przechodzi przez kolumnę 10 wypełnioną stężonym kwasem siarkowym. W celu uniknięcia zapalenia się wodoru należy wyprowadzać go do kanałów wentylacyjnych. Końce rurek szklanych w całej aparaturze powinny być szczelnie połączone na styk za pomocą węży gumowych. Po zestawieniu aparatury i umieszczeniu łądek z próbkami w rurze pieca uruchomić przepływ wodoru i zaciskając wąż gumowy na wylocie sprawdzić szczelność zestawu. Jeśli zestaw jest szczelny, to przepłukiwać go oczyszczonym wodorem przez $10 \div 15 \text{ min}$. Włączyć oba piece i po osiągnięciu temperatury 850°C przez piec, w którym znajdują się próbki, prowadzić redukcję przez $2 \div 3 \text{ godz}$, przepuszczając wodór z prędkością 2 — 3 pęcherzyki na sekundę. Po upływie tego czasu wyłączyć oba piece, nie zatrzymując przepływu wodoru przez aparaturę, aż do ostygnięcia pieców do temperatury poniżej 300°C . Następnie zamknąć kurek na końcu zestawu zmniejszyć lub zamknąć przepływ wodoru i pozostawić próbki w atmosferze wodoru do ochłodzenia się do temperatury pokojowej. Wyjęte z pieca łądki z próbkami umieścić w eksykatorze, a następnie szybko zważyć. Zredukowaną wodorem próbką miedzi powinna mieć kolor różowy, jednakowy na powierzchni i przełomie wiórka. Pojawienie się na powierzchni wiórków nalotu powierzchniowych tlenków wykazuje, że próbka miedzi została utleniona i oznaczanie należy powtórzyć z nowej odważki.

2.9.1.5. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m} - c$$

w którym:

m_1 — masa próbki, po zredukowaniu wodorem, g,

m — odważka próbki, g,

c — zawartość siarki w badanej próbce, w procentach, oznaczona wg PN-72/H-04720 p. 2.10.

2.9.1.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartościach tlenu:

- od 0,01 do 0,08‰ — 0,005‰,
- powyżej 0,08 do 0,15‰ — 0,015‰,
- powyżej 0,15 do 0,30‰ — 0,03‰.

2.9.2. Metoda ekstrakcji w próżni

2.9.2.1. Zasada metody. Stapianie próbki miedzi w grafitowym tygielku za pomocą pieca impulsowego, w próżni, bez stosowania materiału kąpielowego. Redukcja tlenu zawartego w próbce grafitem tygielka i wytworzenie tlenku węgla w ilości równoważnej do zawartości tlenu w próbce.

Oznaczanie ilości wydzielonego tlenku węgla za pomocą analizatora działającego na zasadzie pochłaniania promieniowania w zakresie podczerwieni o odczytanie na mierniku ilości tlenu w badanej próbce.

2.9.2.2. Aparatura

- a) Ekshalograf typu EAO-201 lub EAO-202 firmy Balzers.
- b) Butla z gazem wzorcowym — czystym tlenkiem węgla zawierającym minimum 99,9‰ Cu, zaopatrzona w zawór redukcyjny.
- c) Tygielki grafitowe o wymiarach: średnica zewnętrzna 8 mm, wysokość zewnętrzna 20 mm, wewnętrzna 10 mm produkcji firmy Balzers.

2.9.2.3. Odczynniki i roztwory

- a) Roztwór trawiący — mieszanina stężonych kwasów: octowego (1,05), orto-fosforowego (1,7) i azotowego (1,4). 62,5 cm³ kwasu octowego (1,05) zmieszać z 27,5 cm³ kwasu orto-fosforowego (1,7) i 10,0 cm³ kwasu azotowego (1,4).
- b) Alkohol etylowy.
- c) Czterochlorek węgla.

2.9.2.4. Wykonanie oznaczania. W zależności od zawartości tlenu pobrać próbkę wg tabl. 10.

Tablica 10

Zawartość tlenu ‰	Odważka próbki g
powyżej 0,01 do 0,05	1
powyżej 0,05 do 0,15	0,5
powyżej 0,15 do 0,30	0,2

Przy pobieraniu próbki należy uwzględnić występowanie segregacji tlenu w badanych wyrobach. W celu uzyskania odpowiednich wymiarów próbki, nie większych niż: średnica 8 mm i wysokość 10 mm, należy próbkę stoczyć lub opilo-

wać na sucho, nie dopuszczając do zbytniego rozgrzania się materiału. Próbka powinna być w postaci jednolitego kawałka metalu, bez dziur, szczelin, porów, rys i pęknięć, których wewnętrzne powierzchnie mogą być pokryte tlenkową warstwą. Te tlenkowe wtrącenia mogą zostać nierozpuszczone w czasie trawienia i będą przyczyną powstania poważnych błędów. Wytrawić próbkę w ogrzanym do temperatury 60°C roztworze do trawienia w czasie 60 s, opłukać natychmiast wodą i przemyć alkoholem etylowym. Następnie umieścić próbkę w czterochlorku węgla i przechowywać tam do momentu wykonania analizy. Powierzchnia próbki powinna mieć charakterystyczne dla miedzi różowe zabarwienie z połyskiem, bez zmatowienia. Wszystkie operacje z oczyszczoną próbką powinny być wykonywane za pomocą pincety. Włączyć aparat i wycechować wg fabrycznej instrukcji obsługi. Po nastawieniu aparatu wykonać jedną lub dwie ślepe próby. Następnie przeanalizować badane próbki postępując ściśle według wskazań instrukcji obsługi. Od otrzymanego wyniku odjąć wartość uzyskaną w trakcie wykonywania ślepej próby.

2.9.2.5. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{m} \cdot 100$$

w którym:

- b — zawartość tlenu odczytana na mierniku aparatu, g,
- m — odważka próbki, g.

2.9.2.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartościach tlenu:

- powyżej 0,01 do 0,05‰ — 0,001‰,
- powyżej 0,05 do 0,15‰ — 0,005‰,
- powyżej 0,15 do 0,30‰ — 0,01‰.

2.9.3. Oznaczanie tlenu

2.9.3.1. Zasada oznaczania. Stopienie próbki metalu, utlenienie wydzielonego CO do CO₂ i pomiar przewodności cieplnej gazu.

2.9.3.2. Aparatura

- a) Aparat LECO RO-16 z pełnym wyposażeniem.
- b) Tygielki grafitowe LECO.
- c) Prasa do wyciskania próbek.

2.9.3.3. Odczynniki

- a) Mieszanina trawiąca:
3 części kwasu fosforowego (1,2),
6 części kwasu octowego (2,05),
1 część kwasu azotowego (1,4).
- b) Azot czysty w butlach.

2.9.3.4. Wykonanie oznaczania i przygotowanie próbek. Do wykonania oznaczania tlenu na aparacie LECO RO-16 należy wycisnąć prasą próbkę miedzi w kształcie walca o średnicy mniejszej od 8,5 mm i wysokości 12,5 mm, powierzchnie próbki muszą być przetarte dla usunięcia tlenków powierzchniowych. Próbkę może być przygotowana również przez odlew i wtedy należy ją wytrawić mieszaniną trawiącą a następnie wypłukać wodą destylowaną i wysuszyć. Oznaczanie może wykonać z miedzi w postaci zwiórkowanej. Masa próbki powinna być w granicach od 0,800 g do 1,199 g, gdyż tylko taka masa zapewnia auto-

matyczny odczyt zawartości tlenu. Włączyć aparat zgodnie z instrukcją, przeprowadzić odgazowanie układu, następnie wprowadzić próbkę do pieca indukcyjnego i wykonać analizę zawartości tlenu. Przed wykonaniem oznaczania należy aparat wyzerować na podstawie wykonania analizy próby wzorcowej.

2.9.3.5. Dokładność oznaczania — przy zawartości tlenu:

od 0,01 — 0,05% — 0,002%,
powyżej 0,05 — 0,10% — 0,005%,
powyżej 0,10 — 0,30% — 0,01%.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

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

2. Normy związane
PN-72/II-04720 Analiza chemiczna miedzi

3. Normy zagraniczne i zalecenia międzynarodowe
ZSRR ГОСТ 10235-70 — Медь черновая. Методы химического анализа
RWPG PC 1310-68 — Медь. Методы химического анализа. Определение содержания меди

PC 1862-69 — Медь. Методы химического анализа. Определение содержания никеля

PC 2566-70 — Медь. Методы химического анализа. Определение содержания углерода

4. Autorzy projektu normy — mgr Tadeusz Kobos — Huta Miedzi LEGNICA, mgr Barbara Olszewska — Huta GŁOGÓW i Barbara Skalska — Kombinat Górniczo-Hutniczy Miedzi CUPRUM.