

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89619

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.12.73 (P. 167547)

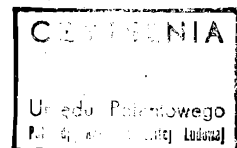
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP G01n 33/20

Int. Cl.² G01N 33/20



Twórcy wynalazku: Ewelina Gerasimow, Teresa Markiewicz—Bednarek

Uprawniony z patentu: Kombinat Górniczo-Hutniczy „Bolesław”,
Bukowno k/Olkusza (Polska)

Sposób oznaczania cynku i kadmu w ołowiu metodą absorpcji atomowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania cynku i kadmu w ołowiu metodą absorpcji atomowej. Sposób oznaczania według wynalazku przeznaczony jest głównie do wykonywania analizy cynku i kadmu w rafinowanym ołowiu.

Dotychczas do oznaczania cynku i kadmu w ołowiu stosuje się metodę polarograficzną, która polega na rozpuszczeniu dużej (10 g) próbki ołowiu w kwasie azotowym, wytrąceniu kwasem siarkowym ołowiu w postaci $PbSO_4$ i odsączeniu powstałego osadu. W pozostałości po odparowaniu przesącza do sucha, oznacza się cynk i kadm polarograficznie z amoniakalnego elektrolitu podstawowego.

Uzyskane tym sposobem wyniki analiz nie zawsze są powtarzalne, zwłaszcza przy niskich zawartościach cynku i kadmu co jest wynikiem długotrwałego i dość skomplikowanego toku analizy oraz konieczności oddzielenia już ilości osadu $PbSO_4$ (około 15 g), na którym mogą absorbować się jony oznaczanych metali. Ponadto w trakcie operacji sączenia, przemywania osadu i odparowywania przesącza istnieją sprzyjające warunki do przypadkowego zabrudzenia analizowanej próby oznaczanymi pierwiastkami, które w laboratoriach przemysłu cynkowo-ołowiowego są nawet składnikami kurzu. Poza tym przy niskich zawartościach cynku i kadmu w ołowiu, rzędu $n \times 10^{-3}\%$ na przykład w czystym ołowiu oznaczenie tych pierwiastków metodą polarograficzną według wyżej podanego sposobu odbywa się na dolnej granicy czułości tej metody, co jest dodatkową przyczyną powstawania błędów dochodzących do 100%.

Znany sposób oznaczania metali a zwłaszcza cynku i kadmu w ołowiu metodą absorpcji atomowej przykładowo z publikacji W. Slavin pt. „Atomno-absorbcyjna spektroskopia” — Leningrad 1971 r. str. 85, 145 i 156 polega na tym, że próbkę metalicznego ołowiu zawierającego cynk i kadm przeprowadza się do roztworu przeważnie przez rozpuszczenie w kwasie azotowym. Ołów pozostaje w roztworze jako $Pb(NO_3)_2$. Następnie wykonuje się pomiar absorpcji badanej próbki metalicznego ołowiu i roztworów wzorcowych spektrofotometrem. Z uzyskanych wartości ekstynkcji odczytuje się zawartość cynku i kadmu w badanej próbce na krzywych wzorcowych.

Sposób oznaczania metali metodą absorpcji atomowej daje powtarzalne wyniki analiz przy stosunkowo dużej zawartości cynku i kadmu w ołowiu. Jednak w przypadku niewielkiej ilości cynku i kadmu w próbce

ołowiu należy do roztworu przeprowadzić większą ilość oznaczanych metali a tym samym ołowiu. Znaczne stężenie w roztworze ołowiu utrudnia pomiar absorpcji cynku i kadmu i tym samym uzyskane wyniki nie odzwierciedlają faktycznej zawartości cynku i kadmu w badanej próbce ołowiu. Niekiedy pomiar absorpcji cynku i kadmu z próbki o dużej gęstości jest z tego powodu wręcz niemożliwy.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności w znanych sposobach oznaczania cynku i kadmu w ołowiu, zwłaszcza metodą absorpcji atomowej. Aby osiągnąć ten cel wytyczono zadanie opracowania sposobu oznaczania cynku i kadmu w ołowiu metodą absorpcji atomowej, umożliwiającego szczególnie oznaczanie stosunkowo małych ilości tych pierwiastków w czystym ołowiu.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że próbkę ołowiu rozpuszcza się w kwasie octowym z dodatkiem perhydrolu, przy zachowaniu stosunku objętościowego kwasu octowego i perhydrolu w przeliczeniu na czyste składniki równym stosunkowo 4 : 1,8–3, po czym dodaje się kwasu solnego stężonego w celu związania i wytrącania ołowiu w postaci osadu chlorku ołowiowego, po czym po ostudzeniu zawartości kolby kieruje się do niej czysty alkohol izopropylowy i uzupełnia zawartość kolby pomiarowej wodą destylowaną, przy czym dodatek alkoholu izopropylowego stosuje się w ilości 10% objętościowych w stosunku do zawartości kolby miarowej, z kolei zawartość kolby miesza się, odstawia do opadnięcia osadu i następnie mierzy się absorpcję dla cynku i kadmu z klarownego roztworu znad osadu na spektrofotometrze znany sposóbem.

Sposób oznaczania cynku i kadmu w ołowiu metodą absorpcji atomowej według wynalazku nieoczekiwanie umożliwia znaczne skrócenie czasu analizy (z około 16 godzin do 1 godziny) oraz w porównaniu z metodą polarograficzną wyeliminowanie wszystkich operacji chemicznych jak sączenie, przemywanie, parowanie. Cały tok analizy odbywa się w jednej kolbie pomiarowej, stosuje się niewiele odczynników co w dużym stopniu zabezpiecza przed możliwością przypadkowego zabrudzenia próby. Dodatek alkoholu izopropylowego do roztworu oznaczonych metali podnosi wartość absorpcji o około 100%, co w zależności od potrzeby umożliwia wielokrotne obniżenie dolnej granicy oznaczania tych pierwiastków na przykład w bardzo czystych ołowiach.

Zastosowanie kwasu octowego i perhydrolu daje efekt w postaci niemal błyskawicznego rozpuszczenia się ołowiu, a dodatek odpowiedniej ilości kwasu solnego powoduje wytrącenie ciężkiego – łatwo opadającego osadu nie absorbującego jonów kadmu i cynku. Tym samym następuje usunięcie głównej masy ołowiu (osnowy) ze środowiska pomiarowego bez strat oznaczanych metali, a w roztworze ponad osadem wytwarza się odpowiednie środowisko do pomiarów absorpcji.

Sposób oznaczania cynku i kadmu w ołowiu według wynalazku umożliwia oznaczenie tych pierwiastków w granicach od 0,001 do 0,0001% wagowych i może być znacznie poszerzony przez rozcieńczenie roztworu znad osadu lub zwiększenie czułości pomiarowej spektrofotometru do absorpcji atomowej.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na podstawie przykładu jego wykonania.

Przykład, 5 g próbki ołowiu rafinowanego umieszcza się w kolbie pomiarowej o pojemności 50 cm³, po czym do kolby wlewa się kolejno 5 cm³ kwasu octowego 30% i porcjami 6–10 cm³ perhydrolu o stężeniu 30% wagowych H₂O₂, a po rozpuszczeniu ołowiu dodaje się do roztworu w kolbie miarowej 20 cm³ wody i 4 cm³ kwasu solnego o ciężarze właściwym 1,19 g/cm³. Następnie zawartość kolby miarowej studzi się, po czym do kolby kieruje się 10 cm³ czystego alkoholu izopropylowego o ciężarze właściwym – 0,78 g/cm³, uzupełnia zawartość kolby do kreski wodą, miesza zawartość kolby i pozostawia do opadnięcia osadu chlorku ołowiowego.

Równolegle wykonuje się roztwory dla wykreślenia krzywych wzorcowych w sześciu kolbach miarowych o pojemności 100 cm³, przy czym do poszczególnych kolb miarowych dodaje się kolejno 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1,0 cm³ roztworu wzorcowego kadmu i cynku o stężeniu 0,1 g/l Zn i 0,1 g/l Cd. Następnie do każdej kolby kieruje się po 5 cm³ kwasu octowego 80% i po 10 cm³ czystego alkoholu izopropylowego, uzupełnia zawartość kolby do kreski wodą i starannie miesza. Tak sporządzone roztwory są trwałe i służą do wykreślenia krzywych wzorcowych dla cynku i kadmu aż do ich wyczerpania.

Pomiar absorpcji badanej próbki ołowiu i roztworów wzorcowych wykonuje się spektrofotometrem do absorpcji atomowej przy utrzymywaniu następujących parametrów:

Pierwiastek	Długość fali rezonansowej	Prąd lampy katodowej	Szerokość szczeliny	Przepływ acetylenu	Przepływ powietrza
Zn	213,8 mm	10 mA	0,1 mm	0,7 dm ³ /min	5 dm ³ /min
Cd	228,8 mm	5 mA	0,1 mm	1,0 dm ³ /min	5 dm ³ /min

Z uzyskanych wartości ekstynkcji odczytuje się zawartość cynku i kadmu w badanej próbce na krzywych wzorcowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oznaczania cynku i kadmu w ołowiu metodą absorpcji atomowej polegający na rozpuszczeniu próbki i pomiarze absorpcji oznaczonych metali, z n a m i e n n y t y m, że próbkę ołowiu rozpuszcza się w kwasie octowym z dodatkiem perhydrolu przy zachowaniu stosunku objętościowego kwasu octowego i perhydrolu w przeliczeniu na czyste składniki równym stosunkowi 4 : 1,8—3, po czym dodaje się kwasu solnego stężonego w celu związania i wytrącenia ołowiu w postaci osadu chlorku ołowianego, po czym po ostudzeniu zawartości kolby kieruje się do niej czysty alkohol izopropylowy i uzupełnia zawartość kolby pomiarowej wodą destylowaną, przy czym dodatek alkoholu izopropylowego stosuje się w ilości 10% objętościowych w stosunku do zawartości kolby miarowej, z kolei zawartość kolby miesza się, odstawia do opadnięcia osadu i następnie mierzy się absorpcję dla cynku i kadmu z klarownego roztworu nad osadu na spektrofotometrze znanym sposobem.