

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 466

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.12.74 (P. 177090)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP
G01n 33/20

Int. Cl.².
G01N 33/20

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Krystyna Zdybiewska, Stanisław Wicher, Rudolf Miszak

Uprawniony z patentu: Kombinat Górniczo-Hutniczy „Orzeł Biały”,
Brzeziny Śląskie, Polska

Sposób szybkiego kompleksometrycznego oznaczania cynku w materiałach cynkonośnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób szybkiego kompleksometrycznego oznaczania cynku w materiałach cynkonośnych, polegający na rozpuszczaniu tych materiałów w mieszaninie kwasów solnego i azotowego i oddzieleniu żelaza i innych zanieczyszczeń oraz zmiareczkowaniu cynku roztworem wersenianu dwusodowego wobec oranżu ksylenolowego jako wskaźnika.

Znaną i najczęściej stosowaną metodą oznaczania cynku jest metoda polegająca na rozpuszczeniu próbki w kwasach, wytrąceniu pierwiastków przeszkadzających w postaci wodorotlenków lub siarczanów, związaniu miedzi tiosiarczanem sodowym, zamaskowaniu manganu, glinu i innych pierwiastków śladowych fluorkiem sodowym i zmiareczkowaniu jonów cynkowych roztworem wersenianu dwusodowego przy $\text{pH} = 3 \div 5$ wobec oranżu ksylenolowego jako wskaźnika.

Znana jest również metoda oznaczania cynku polegająca na oddzieleniu go na anionicie. Próbkę rozpuszcza się w kwasach, adsorbuje mieszaninę chlorkowych połączeń metali na anionicie typu „Wofatyt L-150”, wymywa przeszkadzające pierwiastki 2 n roztworem kwasu solnego, a sam cynk wymywa się 0,25 n roztworem kwasu solnego. Cynk w eluacie oznacza się kompleksometrycznie wobec oranżu ksylenolowego jako wskaźnika.

Przedstawione metody oznaczania cynku mają szereg niedogodności polegających na tym, że zachodzi konieczność oddzielenia cynku przede wszystkim od żelaza, ołowiu, glinu i od innych pierwiastków towarzyszących. Odbywa się to poprzez wytrącanie żelaza i glinu w postaci wodorotlenków za pomocą amoniaku lub rzadziej przez selektywną sorpcję na jonitach. Wytrącanie żelaza za pomocą amoniaku jest operacją bardzo uciążliwą, ponieważ zużywa się dużych ilości amoniaku i stężonego kwasu solnego oraz powtarza się ją dwukrotnie. Operację strącania prowadzi się w dodatku na gorąco, co jeszcze bardziej ułatwia parowanie odczynników i ich toksyczne oddziaływanie.

Z próbek charakteryzujących się obecnością ołowiu o zawartości powyżej 1%, ołów ten należy oddzielić w formie PbSO_4 przez odparowanie próbki ze stężonym kwasem siarkowym. Reakcja wymaga odparowania

prawie całej ilości wprowadzonego kwasu siarkowego, co jest przyczyną wydzielania się dużych ilości bezwodnika kwasu siarkowego SO_3 . W rezultacie wykonywania oznaczeń serii próbek występuje wyraźne pogorszenie mikroklimatu w pomieszczeniach analitycznych, którego nie są w stanie poprawić działające wyciągi. Miareczkowanie roztworu cynku, po oddzieleniu pierwiastków przeszkadzających, wymaga stosowania buforu zawierającego maskujący fluorek sodu, który jest silną trucizną. Oddzielenie cynku od przeszkadzających pierwiastków na jonitach jest jeszcze bardziej pracochłonne i wymaga zużycia jeszcze większej ilości odczynników. Bez zestawów zautomatyzowanych metoda ta nie nadaje się do analiz seryjnych, rutynowych lecz tylko do niektórych pojedynczych oznaczeń.

Celem wynalazku jest uniknięcie przedstawionych niedogodności występujących podczas oznaczania cynku dotychczasowymi metodami.

Dla osiągnięcia tego celu stawia się do rozwiązania zadanie doboru takich odczynników, które zapewnią warunki do łatwego i szybkiego strącenia żelaza oraz dokładnego i bezpiecznego oddzielenia wszystkich zanieczyszczeń przeszkadzających oznaczaniu cynku.

Zadanie to zostało rozwiązane według wynalazku przez rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasu solnego i azotowego, a następnie oddzielenie pierwiastków przeszkadzających przez wytrącenie ich w formie trudno rozpuszczalnych osadów na zimno, w środowisku słabo kwaśnym, zbuforowanym np. octanem amonowym; i tak: ołowiu w postaci PbSO_4 , manganu jako MnO_2 przez utlenienie nadsiarczaniem amonowym, a żelaza i glinu w postaci benzoesanów. Zanieczyszczenia te następnie ekstrahuje się rozpuszczalnikami organicznymi, którymi mogą być alternatywnie jeden z wyższych alkoholi alifatycznych (np. alkohol amyłowy), jeden z węglowodorów aromatycznych (np. ksylene) lub jeden z estrów kwasu octowego (np. octan etylu).

W czasie ekstrakcji osady pierwiastków przeszkadzających przechodzą do fazy organicznej, którą odsąca się przez miękki sączek i przemycza wodą. W przesączu oznacza się bezpośrednio cynk miareczkując go roztworem wersenianu dwusodowego wobec oranżu ksyleneolowego jako wskaźnika.

Zaletą metody według wynalazku jest to, że przewiduje ona użycie mniejszej odważki, a więc i mniejsze zużycie odczynników, zwłaszcza kwasów. Ponadto metoda ta nie wymaga odrębnego oddzielenia ołowiu.

Żelazo i glin wytrąca się na zimno w formie benzoesanu, a więc eliminuje stosowanie środków szkodliwych – amoniaku i kwasu solnego, co w efekcie poprawia mikroklimat, zmniejsza pracochłonność i eliminuje zagrożenie poparzenia. Rozpuszczenie benzoesarów żelaza i glinu oraz siarczanu ołowiu w odczynniku organicznym eliminuje adsorpcję cynku na osadzie (na osadzie wodorotlenku żelaza adsorpcja jest wysoka, co powoduje konieczność dwukrotnego strącania osadu).

Dla lepszego zrozumienia istoty wynalazku przedstawiono przykład jego wykonania.

Odważyć 0,2500 g próbki, umieścić w kolbie stożkowej, dodać 10 cm^3 kwasu solnego (1,19) i odparować do małej objętości. Następnie dodać 5 cm^3 kwasu azotowego (1,40) i mieszaninę ogrzewać prawie do sucha, po czym dodać 2 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (1+1), ogrzać, dodać 30 cm^3 wody i zneutralizować roztworem amoniaku do pojawienia się osadu wodorotlenków. Następnie dodać kroplami roztworu kwasu siarkowego do rozpuszczenia się osadu wodorotlenków. Do tak przygotowanego roztworu dodać 5 cm^3 1 n roztworu nadsiarczanu amonowego i gotować całość przez parę minut. W obecności manganu wydzieli się brunatny osad. Roztwór ochłodzić do temperatury pokojowej, dodać 10 cm^3 3n roztworu octanu amonowego i dodać 10 cm^3 1 m roztworu benzoesanu sodowego.

Mieszaninę kilkakrotnie wymieszać i odstawić na 5 minut, po czym dodać 8–10 cm^3 odczynnika organicznego np. alkoholu amyłowego, ponownie kilkakrotnie wytrząsnąć i po kilku minutach całość przesączyć przez miękki sączek. Warstwę organiczną na sączku przemycić 2–3 razy zimną wodą. W przesączu bezpośrednio oznaczyć cynk przez miareczkowanie 0,05 m roztworem wersenianu dwusodowego wobec oranżu ksyleneolowego.

Zawartość cynku (X) w procentach obliczyć wg wzoru:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 100}{m}$$

w którym:

- V — objętość 0,05 m roztworu wersenianu dwusodowego, cm^3 ,
- K — miano 0,05 m roztworu wersenianu dwusodowego, g Zn/cm^3 ,
- m — odważka próbki w g.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób szybkiego kompleksometrycznego oznaczania cynku w materiałach cynkonośnych, polegający na rozpuszczeniu tych materiałów w mieszaninie kwasów solnego i azotowego i oddzieleniu żelaza i innych zanieczyszczeń oraz zmiareczkowaniu cynku roztworem wersenianu dwusodowego wobec oranżu ksyleneolowego jako

wskaźnika, z n a m i e n n y t y m, że do rozpuszczonej próbki dodaje się roztworu benzoesu sodowego w środowisku słabo kwaśnym ($\text{pH} = 6-6,5$) a następnie wprowadza się ekstrahent, którym alternatywnie może być jeden z wyższych alkoholi alifatycznych, jeden z węglowodorów aromatycznych lub jeden z estrów kwasu octowego, po czym ekstrahuje się żelazo i inne zanieczyszczenia, w wyniku czego przechodzą one do warstwy organicznej, którą odsąca się przez miękki sączek, a w przesączu bezpośrednio miareczkuje się cynk