



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 19.XI.1965 (P 111 688)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 30.XI.1968

Kl. 42 1, 3/53

MKP G 01 n

33/20

CZYTELNIA

UKD

Urzędu Patentowego  
P. I. G. P. W.

Współtwórcy wynalazku: inż. Władysław Cieśla, mgr Stanisław Wicher,  
mgr Stanisław Kuzdrzał, mgr inż. Krystyna  
Zdybiewska

Właściciel patentu: Kombinat Górniczo-Hutniczy „Orzeł Biały” Przed-  
siębiorstwo Państwowe, Brzeziny Śląskie (Polska)

### Sposób oznaczania cyny w spiekany tlenku cynku

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania cyny w spiekany tlenku cynku metodą spektrograficzną. Spiekany tlenek cynku otrzymuje się w długim piecu obrotowym przez odpędzenie tlenku ołowiu z tlenków cynku i ołowiu otrzymanych w postępowaniu przewalowym w piecach obrotowych.

Dotychczas do oznaczania cyny w rudach i koncentraty cynku, ołowiu i miedzi stosowano sposób Blumenthala z miareczkową końcówką jodometryczną. Wyniki analiz uzyskane tym sposobem nie zawsze były powtarzalne, przy czym sposób ten był pracochłonny i wymagał stosowania toksycznych odczynników a zwłaszcza siarkowodoru.

Sposób oznaczania cyny w rudach i koncentraty cynku, ołowiu i miedzi według patentu polskiego nr 45930 przy zastosowaniu metody polarograficznej w obecności bromku sodowego i żelatyny w zakresie potencjałów od  $-0,1$  do  $-0,5$  V względnie fotometrycznej za pomocą fenylofluoronu usunął wiele wad w dotychczas stosowanej metodzie oznaczania cyny. Uzyskane tym sposobem wyniki były na ogół powtarzalne, jednak sposób ten był stosunkowo pracochłonny i wymagał stosowania szeregu drogich odczynników w tym między innymi chloroformu o działaniu narkotycznym.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wy-

2

nalazkiem w ten sposób, że próbki wzorcowe i badane po rozdrobnieniu do granulacji poniżej 0,06 mm miesza się ze spektralnie czystym proszkiem węglowym o granulacji poniżej 0,06 mm w stosunku wagowym 2:1, przy czym uprzednio wprowadza się do węgla w odpowiedni sposób wózek wewnętrzny to jest bizmut w ilości 0,6%, następnie tak przygotowane próbki umieszcza się w kraterach elektrod węglowych, zadaje kroplą nasyconego roztworu kupferronu w alkoholu etylowym lub metylowym w celu zapobieżenia stratom spalanego materiału w momencie włączenia łuku i wzbudza widma w łuku elektrycznym prądu zmiennego o natężeniu 9 A w czasie 25 sekund i rejestruje na płycie fotograficznej przy szerokości szczeliny spektrografu 0,01 mm. Z tak uzyskanych spektrogramów dokonuje się na mikrofotometrze pomiarów poczernień linii analitycznej cyny i porównawczej bizmutu, przy czym dla oznaczenia cyny służy kombinacja linii analitycznych cyny 3034,12 lub 2839,99 angstromów z porównawczą bizmutu 3024,64 lub 2993,34 angstromów względnie też cyny 2429,50 lub 2421,69 angstromów z porównawczą bizmutu 2400,88 angstromów.

Przedmiot wynalazku jest dokładnie wyjaśniony na podstawie przykładu jego wykonania.

Przykład. 1 g próbki spiekany tlenku cynku o rozdrobnieniu poniżej 0,06 mm miesza się z 0,5 g proszku węglowego o rozdrobnieniu rów-

niez poniżej 0,06 mm, do którego wprowadza się uprzednio wzorec wewnętrzny bizmut w ilości 0,6%. Partię takiego proszku węglowego dla wykonania większej ilości oznaczeń przygotowuje się według następującego sposobu: 2,2297 g tlenku bizmutowego ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) rozpuszcza się w 25 ml kwasu azotowego (1:1), uzupełnia w kolbce miarowej pojemności 250 ml do kreski wodą destylowaną, całość roztworu dodaje się do 349,3 g proszku węglowego, po czym dobrze miesza, odparowuje, suszy w temperaturze 105 °C i dokładnie usiekuje w moździerzu agatowym w ciągu 15 minut.

Tak przygotowaną próbkę do analizy umieszcza się w kraterze o średnicy 2,5 mm i głębokości 4,5 mm dolnej elektrody węglowej spektralnie czystej, o średnicy 5 mm i długości 50 mm przy czym elektroda ta w górnej części ma kształt kielicha z tym, że przekrój zwężenia tej elektrody w odległości 6 mm od górnej płaszczyzny elektrody węglowej ma średnicę 3,5 mm. Badane próbki pokrywa się w kraterze elektrody węglowej warstwą spektralnie czystego proszku węglowego i dodaje kroplę nasyconego roztworu kupferronu w alkoholu etylowym.

Elektrodę górną stanowi spektralnie czysty pręt węglowy profilowany na stożek o zaokrąglonym wierzchołku, przy czym jego średnica wynosi 5 mm, długość 50 mm a wysokość samego stożka 5 mm.

W ten sposób przygotowuje się także do spalania pięć próbek wzorcowych obejmujących zakres koncentracji od 0,001 do 0,04% Sn. Odległość elektrod w statywie spektrofotografu kwarcowego średniej dyspersji ustala się na 2,5 mm a szerokość szczeliny na 0,01 mm. Widma wzbudza się w łuku prądu zmiennego o natężeniu 9 A w czasie 25 sekund i rejestruje się na bardzo twardej płycie fotograficznej. Po wywołaniu i utrwaleniu płyty uzyskany spektrogram zakłada się do mikrofotometru i dokonuje pomiarów poczernień linii analitycznej Sn 3034,12 angstromów lub 2839,99, angstromów i porównawczej Bi 3024,64 angstromów lub 2993,34 angstromów na skali logarytmicznej przy szerokości szczeliny 0,2 mm i wysokości 15 mm.

Dobre rezultaty otrzymać można również przy korzystaniu z następujących linii: Sn 2429,50 i 2421,69 angstromów oraz dla Bi 2400,88 angstromów.

Po zmierzeniu poczernień linii dla próbek wzorcowych wykonuje się wykres analityczny w relacji  $\Delta S = f(\log c)$ , gdzie  $\Delta S = (\log A_{\text{Sn}} - \log A_{\text{Bi}})$  i oznacza różnicę logarytmów poczernień wybranych linii cyny  $A_{\text{Sn}}$  i bizmutu  $A_{\text{Bi}}$ , a litera  $c$  koncentrację Sn w procentach.

Znając różnicę poczernień  $\Delta S$  dla próbek badanych można odczytać z krzywej pracy zawartość Sn w procentach w każdej próbce, dla której spektrogramy wykonano w analogicznych warunkach i na tej samej płycie fotograficznej co spektrogramy próbek wzorcowych.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oznaczania cyny w spiekany tlenku cynku metodą spektrograficzną przy zastosowaniu znanej aparatury spektrograficznej, serii wzorców sporządzonych z badanego materiału i buforu w postaci spektralnie czystego proszku węglowego, **znamienny tym**, że próbki wzorcowe i badane o granulacji poniżej 0,06 mm miesza się z spektralnie czystym węglem o granulacji poniżej 0,06 mm w stosunku wagowym 2:1, przy czym do węgla wprowadza się uprzednio bizmut jako wzorec wewnętrzny w ilości 0,6%, a następnie po umieszczeniu próbek w kraterach elektrod i zadaniu nasyconym roztworem alkoholowym kupferronu, wzbudza w łuku prądu zmiennego o natężeniu 9 A w ciągu 25 sekund i rejestruje uzyskane widma na płycie fotograficznej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do oznaczania cyny służy kombinacja linii analitycznej cyny 3030,12 lub 2839,99 angstromów z porównawczą linią bizmutu 3024,64 lub 2993,34 angstromów względnie też cyny 2429,50 lub 2421,69 angstromów z porównawczą bizmutu 2400,88 angstromów.