



Dorota CZARNA\*

### **Wstępne badania laboratoryjne nad opracowaniem procedury oznaczania bizmutu w paliwach stałych techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną**

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki wstępnych badań laboratoryjnych nad opracowaniem metody oznaczania zawartości jednego z pierwiastków śladowych występujących w węglu kamiennym – bizmutu. Przedmiotem analizy były węgle kamienne typu 34 i 35 pochodzące z Jastrzębskiej Spółki Węglowej oraz otrzymane z nich popioły. Jednym z powodów do przeprowadzenia badań było szerokie zastosowanie bizmutu w wielu gałęziach przemysłu oraz umieszczenie go na liście pierwiastków deficytowych, co skłania do poszukiwania alternatywnych źródeł recyklingu tego pierwiastka. Badania zostały przeprowadzone z zastosowaniem techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w pirokuwecie grafitowej. Przed przystąpieniem do analizy spektrometrycznej próbki poddano spopieleniu w temp. 800°C oraz mineralizacji mikrofalowej stosując metodę rozkładu próbek „na mokro” w systemie zamkniętym pod wysokim ciśnieniem. Do mineralizacji użyto mieszaniny kwasów HF oraz HNO<sub>3</sub> w celu przeprowadzenia próbek do postaci kwaśnych roztworów. Metodę pomiarową opracowano na podstawie dostępnych danych literaturowych oraz własnych obserwacji. W doświadczeniu zbadano wpływ dodatku modyfikatora oraz zmianę temperatur etapów: suszenia, spopielenia, chłodzenia, atomizacji oraz wypalania. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, iż zastosowany modyfikator palladowy ograniczył reakcje uboczne i umożliwił odparowanie składników matrycy. Ponadto przedstawione w artykule warunki pomiaru pozwoliły na ustalenie liniowej krzywej kalibracji. Niestety, specyfika próbek węglowych nie pozwoliła na jednoznaczne i definitywne ustalenie metody oznaczania bizmutu w węglu kamiennym metodą ET-AAS.

Słowa kluczowe: bizmut, atomowa spektrometria absorpcyjna, recykling, pierwiastek deficytowy

\* Mgr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; e-mail: dczarne@meeri.pl

## **The preliminary laboratory tests on the development of the method for determining bismuth in solid fuels using electrothermal atomic absorption spectrometry**

**Abstract:** The presented article describes the method for determining one of the trace elements occurring in coal-bismuth. The subjects of the analysis were coal type 34, 35 and their fly ashes derived from Jastrzębska Spółka Węglowa. The main reason for the research was the extensive use of bismuth in many industry sectors. Additionally, bismuth is on the list of deficit elements, therefore the possibility of obtaining an alternative for its recycling source of it is needed, is required. The research was carried out using atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization in a graphite cuvette. The samples were incinerated at 800°C and microwave mineralization in a high-pressure closed system was performed until the spectrometric analysis was achieved. In order to achieve mineralization, a mixture of HF and HNO<sub>3</sub> acids was used to turn the samples into acidic solutions. The preparation of the samples was based on available literature data and own observations. In the experiment, the effects of the additive modifier was modified by changing the temperature in further steps: drying, incineration, cooling, atomization and burning were described. In addition, the palladium modifier was used in order to limit secondary reactions and enable the evaporation of matrix components. The measurement conditions which are presented in this article allow for a linear calibration curve to be established. However, this is not clear and the definitive method for determining the bismuth in coal is carried out through the use of ET-AAS.

**Keywords:** bismuth, atomic absorption spectrometry, recycling, scarce element

### **Wprowadzenie**

Bizmut jest metalem kruchym o srebrzystym połysku z różowymi refleksami. Jako jedna z nielicznych substancji wykazuje inwersję rozszerzalności termicznej. Wraz z obniżeniem temperatury maleje jego gęstość, a w stanie ciekłym jest większa niż w stanie stałym. W warunkach normalnych Bi nie reaguje z tlenem i wodą oraz rozтворя się w stężonym HNO<sub>3</sub> (Hammond 2004). W skorupie ziemskiej występuje w postaci 3 rud: bizmutynu-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, bizmutytu-(BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i ochry bizmutowej-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bielański 1969). Pierwiastek ten jest rozproszony w skałach skorupy ziemskiej. Jego przeciętna zawartość w litosferze wynosi od 0,002 do 0,3 mg·kg<sup>-1</sup>. W skałach kwaśnych stężenie bizmutu jest niewielkie (0,14–0,66 mg·kg<sup>-1</sup>), zaś jego koncentracja w skałach ultrazasadowych wynosi 0,014 mg·kg<sup>-1</sup> (Psieczna 2010). Szczególnie bogate w bizmut są riolity (0,9 mg·kg<sup>-1</sup>) oraz niektóre granity (0,27 mg·kg<sup>-1</sup>). Wśród skał osadowych wysoką zawartością bizmutu charakteryzują się skały ilaste (0,05–0,50 mg·kg<sup>-1</sup>), natomiast najniższą węglany (0,1–0,2 mg·kg<sup>-1</sup>). Ponadto stwierdzono obecność Bi na poziomie 0,5 mg·kg<sup>-1</sup> w niektórych węglach i boksytach (2,15 mg·kg<sup>-1</sup>). Bizmut w postaci domieszek obecny jest również w pirycie, pirotynie, chalcopyrycie, bornicie, arsenopyrycie, sfalerycie, molibdenicie oraz wolframie, a jego stężenie w apatytach i niektórych minerałach pierwiastków ziem rzadkich wynosi 10–1000 ppm (Fiedoruk i Mincer 1990).

Według danych WMS (2013) produkcja górnicza bizmutu obejmująca jego wydobycie w postaci rud i koncentratów na przełomie ostatnich lat notowana jest w przedziale 3500–4500 t/rok. Współcześnie, bizmut pozyskiwany jest głównie jako produkt uboczny hutnictwa miedzi i ołowiu z wytopu koncentratów siarczkowych tych metali oraz z przerobu złożonych rud wolframu (W-Bi, W-Bi-Mo-Sn) (Paulo i Krzak 2015). Dominującym światowym producentem Bi są Chiny, gdzie produkcja górnicza w 2012 roku wynosiła 6500 ton (USGS 2012), natomiast w roku 2011 uzyskano 12500 ton Bi w produkcji hutniczej (USGS

2011). Zużycie bizmutu w poszczególnych gałęziach przemysłu w USA w 2012 roku przedstawia się następująco: produkcja farmaceutyków i związków chemicznych – 67%, zastosowanie jako dodatek stopowy – 26%, składnik stopów niskotopliwych i lutowniczych – 7% (Burkowicz i in. 2014).

Recykling tego pierwiastka ze złomu poamortyzacyjnego obejmującego jego stopy oraz regeneracja zużytych katalizatorów jest utrudniona głównie ze względu na jego duże rozproszenie (Taylor 2000; Paulo i Krzak 2015). Najbardziej realne i opłacalne źródło recyklingu Bi stanowią ołowiowe akumulatory samochodowe, stopy łatwotopliwe oraz spawy ze srebrem w obwodach scalonych (Paulo i Krzak 2015).

Bizmut jest składnikiem farmaceutyków, jednakże użycie niektórych jego związków słabnie. Zasadowy salicylan bizmutu (III) znalazł zastosowanie jako środek przeciwzapalny, odkażający, wysuszający oraz złuszczący. Stosowany był często w leczeniu chorób przewodu pokarmowego. Obecnie jest on wykorzystywany głównie w gastroenterologii i miejscowo w dermatologii. Kolejnym związkiem bizmutu wykorzystywanym w przemyśle farmaceutycznym jest produkt o nazwie bibrokatoł (Krüger 2003), który znalazł zastosowanie w leczeniu chorób oczu, dezynfekcji ran oraz oparzeń. Dermatol (zasadowy galusan bizmutu) stosowany jest jako składnik maści i zasypek w chorobach skóry, natomiast chlorek bizmutylu wykorzystywany jest w kosmetyce do produkcji pigmentów (Roga 1995).

Wiele stopów bizmutu posiada niską temperaturę topnienia. Z tego względu wykorzystywane są między innymi do produkcji past lutowniczych, bowiem pozostałości po lutowaniu są przezroczyste, bezbarwne oraz posiadają wysoką odporność elektryczną. Ponadto bizmut znalazł również zastosowanie w produkcji żeliwa ciągliwego ([www.elektronikab2b.pl](http://www.elektronikab2b.pl)). Właściwości nadprzewodzące bizmutu w złożonym tlenku Bi-Cr-Ca-Cu odkryto już w 1988 roku (Paulo i Krzak 2015). Produktem wykorzystującym tę właściwość jest japoński materiał nadprzewodzący o nazwie BSCCO (*Bismuth Strontium Calcium Copper Oxide*) stosowany do produkcji taśm nadprzewodnikowych pierwszej generacji. Nadprzewodniki znajdują szerokie zastosowanie w elektromagnesach, generatorach i silnikach, filtrach oraz rezonatorach ([www.magnet.fsu.edu](http://www.magnet.fsu.edu)).

Bizmut jest składnikiem stali automatowych, używanych do produkcji drobnych części (śruby, nakrętki), przystosowanych do szybkiej obróbki. Jego rola polega na przyspieszeniu procesu obróbki oraz poprawie jakości produktu końcowego ([www.rodastal.pl](http://www.rodastal.pl)).

Szerokie zastosowanie bizmutu obejmuje również przemysł motoryzacyjny. W związku z wydaniem rozporządzeń i dyrektyw dotyczących ograniczenia metali ciężkich, które negatywnie oddziałują na człowieka i środowisko, zastąpiono bizmutem wcześniej stosowany ołów w emaliach do szyb samochodowych. Emalie bizmutowe cechują się dobrymi właściwościami antyklejącymi oraz zwiększoną wytrzymałością ([www.swiat-szkla.pl](http://www.swiat-szkla.pl)).

Tellurek bizmutu jest półprzewodnikiem mającym zastosowanie w elementach chłodniczych oraz przenośnych generatorach prądu. Jego właściwości termoelektryczne wzmacniane są przez dodatek antymonu lub selenu. W takiej postaci wykorzystywany jest między innymi do produkcji ogniw Peltiera.

Bizmut zaliczany jest przez UE do surowców deficytowych, co oznacza że posiada on źródła pierwotne i wtórne w obrębie UE, jednak zapotrzebowanie na nie pokrywane jest dzięki importowi z innych krajów (Smakowski 2011). Z tego powodu, jak również z uwagi na fakt szerokiego zastosowania bizmutu w wielu gałęziach przemysłu w artykule przed-

stawiono wstępne badania mające na celu oznaczenie stężenia tego pierwiastka w węglu kamiennym, który może stać się kolejnym źródłem jego recyklingu.

Celem badań było opracowanie metodyki oznaczania bizmutu w paliwach stałych na przykładzie węgla kamiennych typu 34 i 35 (klasyfikacja węgla kamiennego według typów wg PN-G-97002:1982) z Jastrzębskiej Spółki Węglowej i w otrzymanych z nich popiołach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją elektrotermiczną w pirokuwecie grafitowej (ET-AAS). Podczas badań uwzględniono wpływ dodatku modyfikatora, jak również zmiany temperatur etapów: suszenia, spopielenia, chłodzenia, atomizacji oraz wypalania.

## 1. Materiał badań

Badania przeprowadzono na węglach kamiennych typu 34 oraz 35 pochodzących z Jastrzębskiej Spółki Węglowej SA. Ich podstawowe parametry chemiczno-technologiczne przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Charakterystyka próbek węgla użytych do analizy

TABLE 1. Characteristics of the coal used for analysis

Symbol próbki	W <sup>a</sup> [%]	A <sup>d</sup> [%]	V <sup>d</sup> [%]	Zawartość pierwiastków [%]		
				C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	S <sup>a</sup>
PN III	1,580	29,43	19,69	64,40	3,77	0,54
Bu III	1,430	21,55	23,01	65,29	3,76	0,80
Zo III	0,294	28,65	17,36	81,25	4,13	0,09

W<sup>a</sup> – zawartość wilgoci w węglu w stanie analitycznym.

A<sup>d</sup> – zawartość popiołu w węglu w przeliczeniu na stan suchy.

V<sup>d</sup> – zawartość części lotnych w węglu w przeliczeniu na stan suchy.

## 2. Metodyka

### 2.1. Preparatyka próbek

Przed przystąpieniem do analizy spektrometrycznej próbki spopieleno w temperaturze 800°C. W celu rozтворzenia badanego materiału przeprowadzono mineralizację uprzednio przygotowanej odważki stosując metodę rozkładu próbek „na mokro” w systemie zamkniętym pod wysokim ciśnieniem z wykorzystaniem energii mikrofalowej (tab. 2). Do mineralizacji użyto mieszaniny kwasów HF (C = 10%) oraz HNO<sub>3</sub> (C = 42%) w odpowiednich proporcjach. Otrzymane roztwory były poddane kompleksowaniu kwasem borowym – H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

w celu związania pozostających w roztworze poreakcyjnym jonów fluorkowych. Ponieważ kompleksowanie wiąże się z dodatkowym rozcieńczeniem próbek, w kolejnych analizach ze względu na konieczność ich zatężania, próbek nie kompleksowano tylko poddano sączeniu. Podczas analizy spektrometrycznej, pobrana ze zbiornika próbka przenoszona jest za pomocą mikropipety pirokuwety, gdzie następują po sobie kolejno etapy: suszenia, rozkładu termicznego (pirolizy), atomizacji, chłodzenia oraz wypalania. W celu usunięcia pozostałości próbki, po każdym pomiarze mikropipeta przemywana jest wodą dejonizowaną.

TABELA 2. Parametry mineralizacji mikrofalowej

TABLE 2. Microwave mineralization parameters

Etapy mineralizacji	Temperatura [°C]	Ciśnienie [bar]	Czas rampy [min]	Czas pomiaru [min]	Moc magnetronu [%]
1	150	80	10	10	45
2	190	80	5	20	50
3	250	80	5	55	80
4	50	80	0	15	0
5	50	80	0	10	0

### 2.1.1. Aparatura

Początkowo próbki poddano mineralizacji mikrofalowej w celu rozłożenia ich i przeprowadzenia do postaci kwaśnych roztworów. Proces przeprowadzono w teflonowych naczyniach wysokociśnieniowych DAK 100 przy użyciu mineralizatora mikrofalowego Speedwave firmy BERGHOF. Oznaczenie stężenia bizmutu w zmineralizowanej próbce wykonano na atomowym spektrometrze absorpcyjnym firmy HITACHI Z-2000 z korekcją tła metodą Zeemana. Aparat przystosowany jest zarówno do analizy próbek metodą elektrotermiczną, jak i płomieniową. W przedstawionych badaniach wykorzystano metodę elektrotermiczną, w której użyto kuwety grafitowej tzw. pirokuwety.

## 3. Wyniki badań i dyskusja

Kluczowym elementem przeprowadzonych badań było utworzenie krzywej kalibracji. W tym celu dokonano serii pomiarów roztworów wzorcowych, w których stężenia Bi wynosiły odpowiednio 0, 30, 70, 100 ppb. Spektrometr metodą kolejnych nastrzyknięć do pirokuwety sam rozcieńczał próbki roztworu wzorcowego do wymaganej koncentracji w celu sporządzenia krzywej kalibracji. Jako rozpuszczalnik zastosowano wodę redestylowaną.

Poniżej przedstawiono modyfikacje w analizie próbek stosowane w celu otrzymania jak najlepszych rezultatów.

### 3.1. Badanie wpływu modyfikatora palladowego na liniowość krzywej kalibracji

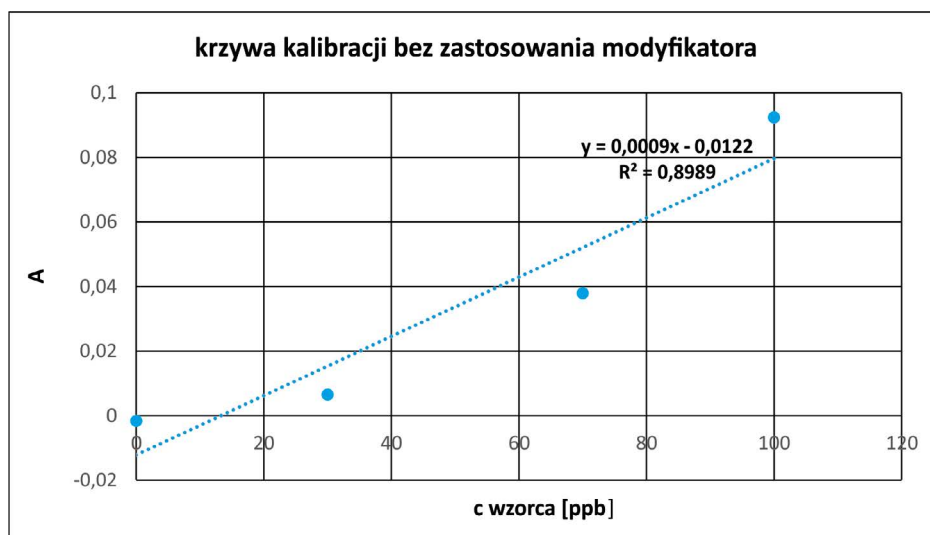
Aby zapobiec tworzeniu się trudno lotnych węglików, ograniczyć niepożądane reakcje oraz zapobiec obniżeniu absorpcji niespecyficznego zastosowano modyfikator palladowy. Pallad należy do modyfikatorów o uniwersalnych właściwościach, który stabilizuje lotne pierwiastki do wyższych temperatur oraz chroni grafit przed niepożądanym utlenianiem.

Program temperaturowy dla proponowanej metody kalibracji zalecony przez producenta przedstawiono w tabeli 3, gdzie zmiennymi są temperatura i czas poszczególnych procesów. Przepływ gazu ustalony został na poziomie 200 m/s.

TABELA 3. Program temperaturowy zalecony przez producenta

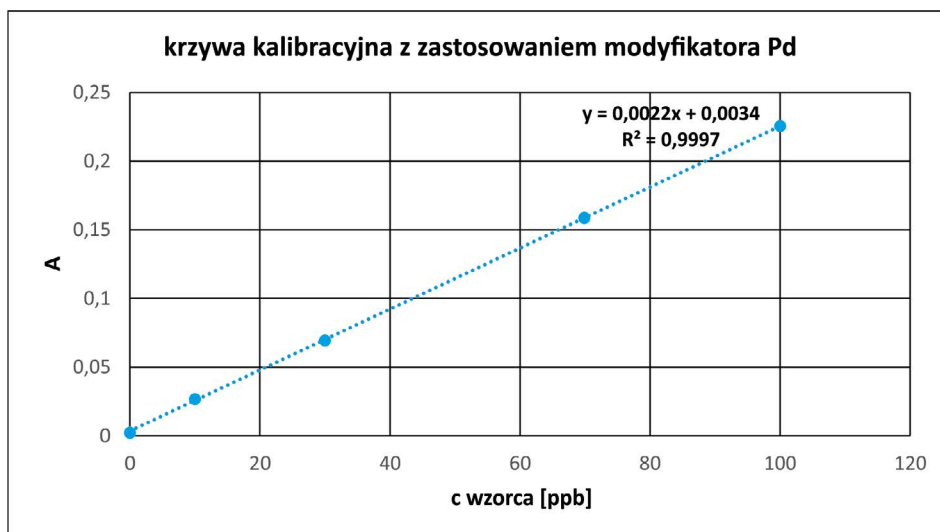
TABLE 3. Temperature program recommended by the manufacturer

Nazwa etapu	Temperatura [°C]	Czas [s]	Przepływ gazu [m/s]
Suszenie	50–100	20	200
	100–120	20	200
Spopielenie	1 200	20	200
Atomizacja	1 900	5	200
Czyszczenie	2 800	4	200
Chłodzenie	0	10	200



Rys. 1. Krzywa kalibracyjna dla oznaczenia zawartości Bi w próbkach niemodyfikowanych

Fig. 1. Calibration curve of the determination of Bi unmodified samples



Rys. 2. Krzywa kalibracyjna dla oznaczenia zawartości Bi w próbkach modyfikowanych palladem

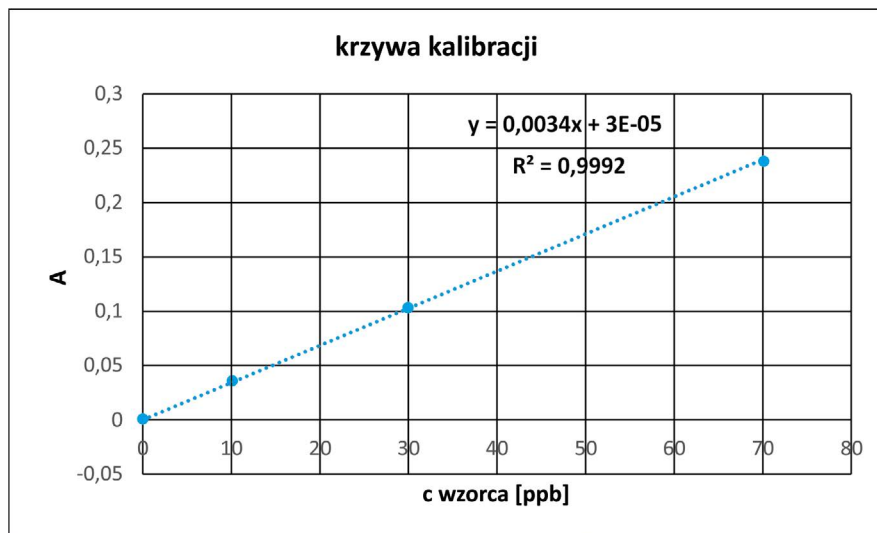
Fig. 2. Calibration curve of the determination of Bi samples after palladium modification

Zastosowany modyfikator, jak również program temperaturowy znacząco wpłynę na liniowość krzywej kalibracji. W przypadku braku modyfikatora stwierdzono, że krzywa kalibracyjna nie spełnia warunków liniowości (rys. 1). Przy tych samych warunkach temperaturowych (tab. 3) zbadano wpływ dodatku samego modyfikatora Pd. W tym przypadku krzywa kalibracji była liniowa, ponadto dodatek modyfikatora pozwolił na podniesienie temperatury etapu atomizacji do 1950°C oraz etapu spopielania do 1250°C (tab. 4).

TABELA 4. Program temperaturowy sporządzony w oparciu o dane literaturowe (Elsferif i in. 2013) oraz własne obserwacje

TABLE 4. Temperature program based on references and own observations (Elsferif et al. 2013)

Nazwa etapu	Temperatura [°C]	Czas [s]	Przepływ gazu [m/s]
Suszenie	50–100	20	200
	100–120	20	200
Spopielanie	1 250	20	200
Atomizacja	1 950	5	200
Czyszczenie	2 800	4	200
Chłodzenie	0	10	200



Rys. 3. Krzywa kalibracyjna dla oznaczenia zawartości Bi w próbkach

Fig. 3. Calibration curve of the determination of Bi samples

### 3.2. Badanie wpływu podwyższenia temperatury etapu spoielania i atomizacji na liniowość krzywej kalibracyjnej

W przedstawionych rozważaniach przeanalizowano również wpływ podwyższenia temperatury spoielania i atomizacji przy ustalaniu krzywej kalibracji. Program temperaturowy ogrzewania pirowety (tab. 4) został sporządzony na podstawie przeglądu literaturowego oraz własnych obserwacji (Elsherif i in. 2013).

Podwyższenie temperatury etapu spoielania i atomizacji o 50°C nie miało wpływu na liniowość krzywej kalibracji, ponadto pozwoliło na zwiększenie lotności składników matrycy.

### 3.3. Sprawdzenie dokładności metody

W celu określenia dokładności metody obliczono wartość odzysku na podstawie wzoru:

$$O = \frac{x_i}{\mu} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

- $x_i$  – oznaczona ilość analitu w badanej próbce,
- $\mu$  – rzeczywista ilość analitu w badanej próbce.



Do wyznaczenia wartości odzysku (tab. 5) posłużono się certyfikowanym materiałem odniesienia – węgiel BS1, w którym zawartość bizmutu wynosiła 0,18 mg/kg.

TABELA 5. Wyniki obliczeń odzysku

TABLE 5. The results of the recovery calculations

Rodzaj próbki	Masa naważki [g]	Odzysk [%]
Próbki węglowe	0,5489	70,48
	0,5151	46,55
	0,5135	64,20
	0,5281	53,91
	0,5325	63,44
	0,5281	48,50

W przypadku składników występujących w ilościach śladowych odzysk powinien mieścić się w granicach od 80 do 100%. Maksymalny odzysk, który uzyskano w przeprowadzonych badaniach, sięgał 70%. Wyniki licznych powtórzeń wykonanych w tych samych warunkach nie były powtarzalne, co widoczne jest w tabeli 5.

#### 3.4. Oznaczenie stężenia bizmutu w próbkach właściwych

Ostatnim etapem przeprowadzonych badań było oznaczenie stężenia bizmutu w próbkach węgla kamiennego. W tym celu zastosowano warunki pomiaru zamieszczone w tabeli 4 oraz modyfikator palladowy, którego wpływ określony został w rozdziale 3.1. Wyniki oznaczenia przedstawiono w tabeli 6.

Na podstawie wartości zamieszczonych w tabeli 6 trudno wnioskować o dokładnym stężeniu bizmutu w próbkach paliw stałych między innymi z powodu braku powtarzalności w uzyskanych wynikach. Można jedynie przypuszczać, że zawartość tego pierwiastka w węglu kamiennym mieści się w granicy 0,1–0,3 mg·kg<sup>-1</sup>.

#### Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych wstępnych badań laboratoryjnych można stwierdzić, iż zastosowanie modyfikatora palladowego pozwoliło na uzyskanie krzywej kalibracyjnej spełniającej warunki liniowości. Ponadto pozwoliło to również podnieść temperaturę parowania pierwiastków lotnych, maksymalnie zwiększając temperaturę rozkładu termicznego oraz umożliwiło efektywne odparowanie składników matrycy. Przeprowadzone badania nie pozwoliły na jednoznaczne i definitywne ustalenie metody oznaczenia stężenia bizmutu w paliwach stałych przy wykorzystaniu metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej

TABELA 6. Wyniki oznaczenia stężenia bizmutu w próbkach węgla kamiennego

TABLE 6. The results of determining the concentration of bismuth in the carbon samples

Symbol próbki	Objętość kwasów użytych podczas mineralizacji	Masa naważki [g]	Stężenie bizmutu [mg/kg]
PN III/1	2 ml HF + 7 ml HNO <sub>3</sub>	0,148	0,103
PN III/2		0,149	0,379
Bu III/1		0,133	0,142
Bu III/2		0,140	0,019
Zo III/1		0,156	0,079
Zo III/2		0,150	0,053
PN III/1	2 ml HF + 7 ml HNO <sub>3</sub>	0,406	0,085
PN III/2		0,400	0,135
Bu III/1		0,402	0,007
Bu III/2		0,405	0,139
Zo III/1		0,405	0,079
Zo III/2		0,404	0,039
PN III/1	2 ml HF + 7 ml HNO <sub>3</sub>	0,499	0,106
PN III/2		0,501	0,173
Bu III/1		0,501	0,095
Bu III/2		0,501	0,020
Zo III/1		0,500	0,121
Zo III/2		0,503	0,079

z atomizacją elektrotermiczną. Taki rezultat badań mógł być konsekwencją niedostosowania programu temperaturowego do specyfiki próbek węglowych, a także za niskim stężeniem bizmutu w badanych węglach, przez co wyniki nie mieściły się w granicy wykrywalności. Oznaczenie zawartości bizmutu w węglu metodą ET-AAS jest zagadnieniem nowym i rzadko poruszonym w literaturze. W pracy opierano się na oznaczeniu bizmutu w próbkach biologicznych. Rezultat przeprowadzonych badań wskazuje na to, że ze względu na charakter próbek węglowych metoda ta wymaga dalszej modyfikacji. Otrzymane wyniki oznaczeń poddano walidacji oraz analizie statystycznej, które wykazały pewne rozbieżności w stosunku do wielkości spodziewanych, dlatego też wspomniana metodyka oznaczania stężenia bizmutu w paliwach stałych po uwzględnieniu tych spostrzeżeń wymaga doprecyzowania. W związku z czym dalsze rozważania sprowadzać się będą do zmian w zakresie mineralizacji próbek (zastosowanie innego rodzaju kwasów nieorganicznych), jak również dostosowaniu parametrów temperaturowych pomiaru.

Praca została zrealizowana w ramach działalności statutowej Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN.

## Literatura

- Biełański, A. 1969. *Chemia ogólna i nieorganiczna*. Kraków: PWN.
- Bulska, E. i Krata, A. *Instrumentalne metody spektralne stosowane w analizie próbek środowiskowych*. Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. [Online] Dostępne w: <http://www.paek.ukw.edu.pl> [Dostęp: 17.01.2016].
- Burkowicz i in. 2014 – Burkowicz, A., Galos, K., Guzik, K., Kamyk, J., Lewicka, E., Smakowski, T. i Szlugaj, J. 2014. *Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk*. Warszawa: Państwowy Instytut Geologiczny Państwowy Instytut Badawczy, s. 127–132.
- Elsherif i in. 2013 – Elsherif, K.M., Benkhayal, A.A. i Kuss, H.M. 2013. Simultaneous determination of Cu, Mn, Bi, and Sb using multielement graphite furnace atomic absorption spectrometer. *Acta Chimica and Pharmaceutica Indica* 3(4), s. 241–249.
- Fiedoruk, W.P. i Mincer, E.F. 1990. *Geologiczeskij spravocznik po rtuti, sur'mie, wismutu*. Moskwa: Nedra.
- Hammond, C.R. 2004. *The Elements. Handbook of Chemistry and Physics 81st edition*. Boca Raton (FL, US).
- Krüger i in. 2003 – Krüger, J., Winkler, P., Lüderitz, E., Lück, M. i Uwe, H. 2003. Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Norma PN-G-97002:1982. Węgiel kamienny – Typy. Polski Komitet Normalizacyjny.
- Paulo, A. i Krzak, M. 2015. *Metale rzadkie*. Kraków: Wyd. AGH, s. 84–101.
- Psieczna, A. 2010. Zawartość antymonu i bizmutu w glebach użytków rolnych Polski. *Polish Journal of Agronomy* 10, s. 21–29.
- Roga, B. i Tomków, K. 1995. *Chemiczna technologia węgla*. Warszawa: Polskie Wydawnictwo Techniczne.
- Smakowski, T.J., 2011. Surowce mineralne-krytyczne czy deficytowe dla gospodarki UE i Polski. *Zeszyty Naukowe Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* nr 81, s. 17–28.
- Taylor, H.A. 2000. Bismuth. *Financial Times Executive Commodity Reports. Financial Times Energy* s. 17, London.
- US Mineral Commodity Summaries – United States Geological Survey, Reston, Virginia. [Online] Dostępne w: [usgs.gov](http://usgs.gov) [Dostęp: 17.01.2016].
- US Minerals Yearbook- Bureau of Mines. Volume I. Metals and Minerals, Washingt. [Online] Dostępne w: [usgs.gov](http://usgs.gov) [Dostęp: 17.01.2016].
- World Metal Statistics Yearbook (WMSY), 2013. World Bureau of Metal Statistics, London.

## Źródła internetowe:

- [www.elektronikab2b.pl](http://www.elektronikab2b.pl) [Dostęp: 23.02.2016].
- [www.magnet.fsu.edu](http://www.magnet.fsu.edu) [Dostęp: 20.02.2016].
- [www.rodastal.pl](http://www.rodastal.pl) [Dostęp: 17.01.2016].
- [www.swiat-szkla.pl](http://www.swiat-szkla.pl) [Dostęp: 18.02.2016].

