wycof 1 01 89
10/88 poz 25
ob 88/4028-04

√ 7460

UKD 669 715 018 28 621 742 4

ODLEWNICTWO	NORMA BRANŻOWA **Rafinatory, topniki i modyfikatory do stopów aluminium** **Analiza chemiczna**	BN-76 4028-04 Zamiast[1]) Grupa katalogowa III 89

1 WSTĘP

1 1 Przedmiot normy Przedmiotem normy są metody oznaczania składnikow chemicznych rafinatorow wg BN-76/4022-04, modyfikatorow wg BN-76/4022-05 i topnikow wg BN-76/4022-06 przeznaczonych do odlewniczych stopow aluminium

1 2 Zakres stosowania metod wg tabl 1

Tablica 1

Oznaczanie	Metoda oznaczania	Zakres stosowania	Opis metody wg
1	2	3	4
Sześciochloroetanu (C_2Cl_6)	wagowa A	Rafal 2	2 2 1
	wagowa B	Rafal 3, 4	2 2 2
Żelaza	fotometryczna z rodankiem amonowym	Rafal 1, 2, 3, 4	2 3 1
	fotometryczna z *o*-fenantroliną		2 3 2
Fluoroboranu potasowego (KBF_4)	miareczkowa	Rafal 2	2 4
Fluoru	miareczkowa	Rafal 3 Topal 1, 3 Modal 1	2 5
Boru	miareczkowa	Modal 4	2 6
Tytanu	wagowa	Modal 3, 4	2 7 1
	fotometryczna	Modal 3	2 7 2
Fosforu	wagowa	Modal 2, 3	2 8 1
	miareczkowa		2 8 2
Sodu	wagowa	Modal 1	2 9
Fluorokrzemianu sodowego (Na_2SiF_6)	wagowa	Topal 2	2 10
Fluorku sodowego (NaF)	potencjometryczna	Topal 2	2 11
Chlorku	potencjometryczna	Topal 3	2 12
Glinu	wagowa	Topal 3	2 13

[1]) BN-68/4028-04, BN-68/4028-05, BN-68/4028-06, BN-68/4028-07

2. METODY BADAŃ

2 1 Wytyczne ogólne

2 1 1 Czystość odczynników Odczynniki powinny miec stopień czystosci ch cz W przypadku braku odczynnikow o podanym stopniu czystosci dopuszcza się uzywanie odczynnikow o stopniu czystosci cz d a

Do przygotowania roztworów i do wykonania oznaczan nalezy uzywac wody destylowanej

2 1.2 Dokładność wazenia Jezeli nie podano inaczej w wymaganiach szczegółowych, próbki do analizy nalezy wazyc z dokładnoscią 0,0002 g

2 1 3 Przygotowanie próbki do badań wg PN-67/C-04500 Próbkę nalezy utrzec w mozdzierzu agatowym

2.1.4. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania nalezy przyjąc srednią arytmetyczną wynikow co najmniej dwoch równoległych oznaczań o rozbieznosci nie przekraczającej dopuszczalnych róznic między wynikami dla danej metody i zakresu zawartosci składnika chemicznego

2.2. Oznaczanie zawartości sześciochloroetanu

2.2.1. Metoda wagowa A

2 2 1 1. Zasada metody. Oddzielenie szesciochloroetanu przez rozpuszczenie go w benzenie

2 2 1.2 Odczynniki Benzen

2.2 1.3 Wykonanie oznaczania Odwazyć 5 g powietrzno-suchej, sproszkowanej próbki, umiescic w kolbie stozkowej ze szlifem pojemnosci 250 cm^3 Do kolby dodac 100 cm^3 benzenu i ogrzewac do wrzenia pod chłodnicą zwrotną 30 min do całkowitego rozpuszczenia szesciochloroetanu w benzenie Pozostałosc odsączyc przez tygiel Goocha Nr G3, zwazony uprzednio z dokładnością do 0,001 g Osad w tyglu przemyć kilkakrotnie benzenem i wysuszyc w temperaturze 105°C do stałej masy

Zgłoszona przez Instytut Odlewnictwa MPMCiR — Krakow
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Odlewnictwa dnia 30 grudnia 1976 r jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 stycznia 1978 r (Dz Norm i Miar nr 12/1977 poz 42)

WYDAWNICTWA NORMALIZACYJNE 1977 Wpływ do WN 23 5 77 Oddano do składu 30 7 77 Cena zł 7 20
Druk ukonczono w listopadzie 77 Obj 1 90 ark Nakład 4000+42 egz Łodzkie Zakł Graf Zakł Nr 3 w Pab Zam nr 978-77

2.2 1 4. Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc szesciochloroetanu ($X_{C_2Cl_6}$) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_{C_2Cl_6} = \frac{a-(b-c)}{a} 100 \quad (1)$$

w którym

a — odwazka badanej probki, g,

b — masa tygla z pozostałoscią, g,

c — masa tygla Goocha, g

2 2 1 5 Dopuszczalna róznica między wynikami równoległych oznaczan przy zawartosci szesciochloroetanu 82% — 2%

2 2 2 Metoda wagowa B

2 2 2 1 Zasada metody Usunięcie szesciochloroetanu przez ogrzewanie probki w temperaturze 120 °C

2 2 2 2 Wykonanie oznaczania Odwazyc 50 g powietrzno-suchej, sproszkowanej probki do płaskiego naczynia wagowego, umiescic w suszarce z odciągiem gazow i utrzymywac w temperaturze 100—120 °C dotąd, az probka osiągnie stałą masę

2 2 2 3 Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc szesciochloroetanu ($X_{C_2Cl_6}$) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_{C_2Cl_6} = \frac{a-b}{a} 100 \quad (2)$$

w ktorym

a — odwazka badanej probki, g,

b — masa probki po usunięciu szesciochloroetanu, g

2 2 2 4 Dopuszczalna róznica między wynikami równoległych oznaczan przy zawartosci szesciochloroetanu 76—93% — 2%

2 3 Oznaczanie zawartości zelaza

2 3 1 Metoda fotometryczna z rodankiem amonowym

2 3 1 1 Zasada metody Oddzielenie sześciochloroetanu za pomocą benzenu, stopienie pozostałosci z pirosiarczanem potasowym, wyługowanie stopu Wytworzenie barwnego kompleksu zelaza z rodankiem amonowym i pomiar absorpcji przy długosci fali 450 nm

2 3 1 2 Aparatura Spektrofotometr z wyposazeniem dla zakresu widma widzialnego lub fotokolorymetr z filtrem o maksimum przepuszczalnosci 450 nm

2 3 1 3 Odczynniki i roztwory

a) Benzen

b) Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+10

c) Pirosiarczan potasowy, stały

d) Kwas solny, roztwor 25-procentowy

e) Kwas azotowy, roztwor 25-procentowy

f) Rodanek amonowy, roztwor 30-procentowy

g) Wzorcowe roztwory zelaza

Roztwór A Odwazyc 1 g czystego, zredukowanego wodorem zelaza, umiescic w zlewce pojemnosci 250 cm³, dodac 50 cm³ kwasu solnego (1,19) i kilka kropli nadtlenku wodoru Po rozpuszczeniu wygotowac nadmiar nadtlenku wodoru, oziębic i przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 1000 cm³, uzupełnic wodą do kreski i wymieszac

1 cm³ tak przygotowanego wzorcowego roztworu zawiera 0,001 g zelaza

Roztwór B 100 cm³ wzorcowego roztworu A rozcienczyc wodą do objętosci 1000 cm³

1 cm³ wzorcowego roztworu B zawiera 0,0001 g zelaza

Roztwór C 100 cm³ wzorcowego roztworu B rozcienczyc wodą do objętosci 1000 cm³

1 cm³ wzorcowego roztworu C zawiera 0,00001 g zelaza

2 3 1 4 Przygotowanie krzywej wzorcowej Do szesciu zlewek pojemnosci 100 cm³ odmierzyc za pomocą biurety 5, 10, 20, 30, 40, 50 cm³ roztworu C Do kazdej zlewki dodac 0,5 cm³ roztworu kwasu azotowego, ogrzac do wrzenia i gotowac 1—2 min Oziębiony roztwor przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 100 cm³, dodac 1 cm³ roztworu kwasu solnego i 8 cm³ roztworu rodanku amonowego Zawartosc kolby uzupełnic wodą do kreski i wymieszac Po upływie 2 min zmierzyc absorpcję roztworów wzorcowych w odniesieniu do wody w kuwetach o odpowiedniej grubosci warstwy, przy długosci fali 450 nm Pomiar wykonac w czasie nie przekraczającym 10 min od chwili dodania rodanku amonowego

W oparciu o uzyskane wartosci absorpcji roztworow wzorcowych wykreslic krzywą wzorcową, odcinając na osi rzędnych wartosci absorpcji, a na osi odciętych odpowiadające im stężenia zelaza

2 3 1 5 Wykonanie oznaczania Odwazyc 2 g powietrzno-suchej, utartej probki i umiescic w kolbie stozkowej ze szlifem pojemnosci 300 cm³ Dodac 100 cm³ benzenu i gotowac pod chłodnicą zwrotną 30 min Po ostudzeniu zawartosc kolby przesączyc przez sączek sredniosączący, kolbę i osad przemyc kilkakrotnie benzenem Sączek z osadem wysuszyc, umiescic w tyglu platynowym i spopielic Do tygla dodac 1 g pirosiarczanu potasowego i ogrzewac 3 min w temperaturze czerwonego zaru Powstały stop ostudzic i rozpuscic z roztworem kwasu siarkowego (1+10), odparowac do dymow kwasu siarkowego Oziębic, dodac 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+10) i ogrzac do rozpuszczenia Roztwor przeniesc ilosciowo do kolby pomiarowej pojemnosci 200 cm³, uzupełnic wodą do kreski i wymieszac Odmierzyc 10 cm³ roztworu, umiescic w zlewce pojemnosci 100 cm³, dodac 0,5 cm³ roztworu kwasu azotowego, ogrzac do wrzenia i gotowac 1—2 min Oziębic, przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 100 cm³, dodac 1 cm³ roztworu kwasu solnego i 8 cm³ roztworu rodanku amonowego Zawartosc kolby uzupełnic wodą

do kreski i wymieszac Po upływie 2 min zmierzyc absorpcję roztworu, postępując zgodnie z 2 3 1 4 Pomiar wykonac w czasie nie przekraczającym 10 min od chwili dodania roztworu rodanku amonowego Jako roztwor porownawczy stosowac roztwor slepej proby wykonywanej rownolegle z oznaczaniem, do ktorej dodawano wszystkie odczynniki za wyjątkiem probki

2 3 1 6 Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc zelaza (X_{Fe}) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_{Fe} = \frac{b}{a} 100 \qquad (3)$$

w ktorym

b — zawartosc zelaza odczytana z krzywej wzorcowej, g,

a — odwazka probki odpowiadająca części roztworu pobranej do analizy, g

2 3 1 7 Dopuszczalna róznica między wynikami rownoległych oznaczan, przy zawartosci zelaza do 0,20% — 0,04%

2 3 2 Metoda fotometryczna z *o*-fenantroliną

2 3 2 1 Zasada metody Oddzielenie szesciochloroetanu za pomocą benzenu, stopienie pozostałosci z pirosiarczanem potasowym, wyługowanie stopu Wytworzenie barwnego kompleksu zelaza dwuwartosciowego z *o*-fenantroliną przy pH = 4—5 Pomiar intensywnosci zabarwienia roztworu przy długosci fali 510 nm

2 3 2 2 Aparatura Spektrofotometr z wyposazeniem dla zakresu widma widzialnego lub fotokolorymetr z filtrem o maksimum przepuszczalnosci w zakresie 510 nm

2 3 2 3 Odczynniki i roztwory

a) Benzen

b) Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+10

c) Pirosiarczan potasowy, stały

d) Kwas solny (1,19), roztwor 1+1

e) Amoniak (0,91), roztwor 1+10

f) Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwor 10-procentowy

g) Octan amonowy, roztwór 20-procentowy

h) *O*-fenantrolina, roztwor 0,1-procentowy

i) Chlorek amonowy, stały

j) Nadtlenek wodoru, roztwor 30-procentowy

k) Chlorek glinowy, roztwór 1-procentowy

l) Czerwien metylowa, roztwor 0,1-procentowy, alkoholowy

ł) Roztwor do przemywania osadu w 1000 cm³ wody rozpuscic 10 g azotanu amonowego, dodać 1 cm³ amoniaku (0,91) i wymieszac

m) Roztwory wzorcowe zelaza przygotowac zgodnie z 2 3 1 3g) lub z siarczanu zelazawo-amonowego

Roztwór A 0,7023 g siarczanu zelazawo-amonowego (sol Mohra) rozpuscic w wodzie z dodatkiem 5 cm³ kwasu solnego w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³ Roztwor dopełnic wodą do kreski i dobrze wymieszac

1 cm³ roztworu A zawiera 0,1 mg zelaza

Roztwór B. 200 cm³ roztworu A rozcienczyc wodą do kreski w kolbie pomiarowej pojemnosci 1000 cm³

1 cm³ roztworu B zawiera 0,02 mg zelaza

2 3 2 4 Przygotowanie krzywej wzorcowej Do 11 kolb pomiarowych pojemnosci 100 cm³ odmierzyc mikrobiuretą 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 cm³ roztworu wzorcowego B Do roztworow tych dodac po 5 cm³ roztworu octanu amonowego W razie potrzeby dodawac kroplami roztwór amoniaku ciągle mieszając tak, aby ustalic pH roztworów w granicach 4—5 Dodac po 20 cm³ roztworu *o*-fenantroliny, po upływie 20 min dopełnic kolby do kreski wodą i dobrze wymieszac Zmierzyc intensywnosc zabarwienia roztworow zawierających wzorcowy roztwor zelaza w stosunku do roztworu nie zawierającego roztworu wzorcowego zelaza Do pomiaru stosowac filtr swietlny o maksimum przepuszczalnosci 510 nm kuwety i odpowiedniej grubosci warstwy

W oparciu o uzyskane wartosci absorpcji roztworow wzorcowych wykreslic krzywą wzorcową, odcinając na osi rzędnych wartosci absorpcji, a na osi odciętych odpowiadające im stężenia zelaza

2 3 2 5 Wykonanie oznaczania Odwazyc 2 g powietrzno-suchej, utartej probki i umiescic w kolbie stozkowej ze szlifem pojemnosci 300 cm³ Dodac 100 cm³ benzenu i gotowac pod chłodnicą zwrotną 30 min Po ostudzeniu zawartosc kolby przesączyc przez sączek sredniosączący, kolbę i osad przemyc kilkakrotnie benzenem Sączek z osadem wysuszyc, umiescic w tyglu platynowym i spopielic Do tygla dodac 1 g pirosiarczanu potasowego i ogrzewac 3 min w temperaturze czerwonego zaru Powstały stop ostudzic i rozpuscic w roztworze kwasu siarkowego (1+10), odparowac do dymów kwasu siarkowego Oziębic, dodac 10 cm³ kwasu siarkowego (1+10), ogrzac do rozpuszczenia soli, przeniesc ilosciowo do zlewki pojemnosci 250 cm³ Do roztworu dodac 2—3 krople roztworu nadtlenku wodoru, zagotować, dodac 2 cm³ roztworu chlorku glinowego, 3 krople roztworu czerwieni metylowej i 5 g chlorku amonowego Przy ciągłym ogrzewaniu roztworu dodawać amoniaku, az do zmiany zabarwienia roztworu z czerwonego na zółte Roztwor gotować przez 5 min, a następnie pozostawic w spokoju do opadnięcia osadu Osad przesączyć przez sączek ilosciowy sredni i przemyc 5—6 razy roztworem do przemywania Osad rozpuścic na sączku gorącym roztworem kwasu solnego (1+1) przemyc kilkakrotnie gorącą wodą, przeniesc przesącz do kolby pomiarowej pojemnosci 200 cm³, uzupełnic wodą do kreski i dobrze wymieszac W zaleznosci od zawartosci zelaza pobrac pipetą 10—50 cm³ roz-

tworu i przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 100 cm³ Do roztworu dodac 5 cm³ chlorowodorku hydroksyloaminy i dalej postępowac zgodnie z 2 3 2 4, az do pomiaru absorpcji włącznie

Jako roztwor porownawczy stosowac wodę destylowaną

Jednoczesnie z analizą badanej probki nalezy wykonac slepą probę, przeprowadzając przez wszystkie stadia analizy takie same ilosci odczynnikow Pomiar absorpcji przy slepej probie wykonac rowniez w porownaniu z wodą Wartosc absorpcji slepej proby odjąc od wartosci absorpcji probki badanej

2 3 2 6 Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc zelaza (X_{Fe}) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_{Fe} = \frac{b}{a} 100 \qquad (4)$$

w ktorym

b — masa zelaza odczytana z krzywej wzorcowej, g,

a — odwazka probki odpowiadającej pobranej części roztworu, g

2 3 2 7 Dopuszczalna róznica między wynikami rownoległych oznaczan przy zawartosci zelaza do 0,20% — 0,02%

2 4. Oznaczanie zawartości fluoroboranu potasowego

2 4 1 Zasada metody. Usunięcie szesciochloroetanu, rozpuszczenie pozostałosci w wodzie, związanie fluoru chlorkiem wapnia, zmiareczkowanie kwasu borowego mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego w obecnosci mannitu

2 4 2 Odczynniki i roztwory

a) Benzen

b) Chlorek wapniowy, roztwór 20-procentowy

c) Czerwien metylowa, wskaznik, roztwor wodny 0,02-procentowy

d) Fenoloftaleina Wskaznik, roztwor 0,1-procentowy w 70-procentowym etanolu

e) Kwas solny, roztwor 0,1N Przygotowac z fiksanali lub 8,3 cm³ kwasu solnego (1,19) rozcienczyc wodą w kolbie pomiarowej pojemnosci 1000 cm³ do kreski i dokładnie wymieszac

Stężenie roztworu kwasu solnego nastawic na scisle 0,1N roztwor węglanu sodowego W tym celu odwazyc dokładnie 1,3250 g wysuszonego uprzednio w temperaturze 300 °C bezwodnego węglanu sodowego, rozpuscic w wodzie w kolbie pomiarowej pojemnosci 250 cm³, uzupełnic do kreski i dokładnie wymieszac Odmierzyć 25 cm³ tego roztworu do kolby stozkowej pojemnosci 100 cm³ i miareczkowac 0,1N roztworem kwasu solnego wobec fenoloftaleiny do zaniku rozowego zabarwienia Współczynnik normalnosci 0,1N roztworu kwasu solnego (f) obliczyć wg wzoru

$$f = \frac{25}{V} \qquad (5)$$

w którym

25 — objętosc 0,1N roztworu węglanu sodowego pobranego do miareczkowania, cm³,

V — objętosc 0,1N roztworu kwasu solnego zuzytego do zmiareczkowania, cm³

f) Wodorotlenek sodowy, roztwor około 0,3N i 0,1N mianowany odwazyc 4 g wodorotlenku sodowego, rozpuscic w wodzie, oziębic, przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 1000 cm³, dopełnic wodą do kreski i dokładnie wymieszac

Stężenie roztworu wodorotlenku sodowego nastawic na 0,1N roztwor kwasu solnego Odmierzyc dokładnie 25 cm³ 0,1N roztworu kwasu solnego do kolby pomiarowej pojemnosci 100 cm³ i miareczkowac 0,1N roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny do rozowego zabarwienia Współczynnik normalnosci 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego (f_1) obliczyc wg wzoru

$$f_1 = \frac{25 f}{V_1} \qquad (6)$$

w którym

25 — objętosc 0,1N roztworu kwasu solnego pobranego do miareczkowania, cm³,

f — współczynnik normalnosci 0,1N roztworu kwasu solnego, obliczony wg wzoru (5),

V_1 — objętosc zuzytego do miareczkowania 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego, cm³

g) Mannit, stały

2 4 3 Wykonanie oznaczania Osad otrzymany po oddzieleniu szesciochloroetanu benzonem zgodnie z 2 2 1 3, rozpuscic w tyglu Goocha gorącą wodą, zawartosc przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 250 cm³, dopełnic wodą do kreski i wymieszac Odmierzyc 100 cm³ tego roztworu, przeniesc do kolby stozkowej pojemnosci 500 cm³ ze szlifem Dodac 25 cm³ 20-procentowego roztworu chlorku wapniowego, 4 krople czerwieni metylowej i miareczkowac około 0,3N roztworem wodorotlenku sodowego do zołtego zabarwienia Roztwor ogrzewac do wrzenia pod chłodnicą zwrotną 30 min, szybko ostudzic i powtornie miareczkowac około 0,3N roztworem wodorotlenku sodowego do zmiany zabarwienia, a następnie dodac 1 cm³ w nadmiarze Z uwagi na to, ze fluor moze atakowac szkło, czas trwania analizy do tego momentu nie powinien przekraczac 1 h Następnie roztwor ogrzewac pod chłodnicą zwrotną 3 h, ostudzic i lekko zakwasic 0,1N roztworem kwasu solnego do czerwonego zabarwienia Na kazde 10 cm³ roztworu w kolbie dodac 0,5—0,7 g mannitu i miareczkowac 0,1N mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny do słabo rozowego zabarwienia Z kolei dodac ponownie mannitu i miareczkowac w dalszym ciągu Probę powtorzyc po raz trzeci celem sprawdzenia, czy jeszcze powstaje kwas.

2 4 4 Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc fluoroboranu potasowego (X_{KBF_4}) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_{KBF_4} = \frac{0{,}012592\ V_2\ f_1}{a}\ 100 \qquad (7)$$

w ktorym

0,012592 — ilosc fluoroboranu potasowego odpowiadająca 1 cm³ 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego, g,

V_2 — objętosć 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego zuzytego do zmiareczkowania probki, cm³,

f_1 — współczynnik normalnosci 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego, obliczony wg wzoru (6),

a — odwazka probki, odpowiadająca częsci roztworu pobranego do miareczkowania, g

2 4 5 Dopuszczalna róznica między wynikami rownoległych oznaczan przy zawartosci fluoroboranu potasowego 10% — 0,3%

2 5 Oznaczanie zawartości fluoru

2 5 1 Zasada metody Rozpuszczenie probki w wodzie, stopienie częsci nierozpuszczalnych z węglanem sodowo-potasowym i dwutlenkiem krzemowym, wyługowanie stopu wodą, odsączenie krzemianow Wytrącenie fluoru mianowanym roztworem octanu wapnia, zmiareczkowanie nierozwiązanego wapnia mianowanym roztworem wersanianu dwusodowego

2 5 2 Odczynniki i roztwory

a) Węglan sodowo-potasowy, stały

b) Dwutlenek krzemowy, stały

c) Kwas solny (1,19), roztwór 1+1

d) Kwas octowy, lodowaty

e) Wodorotlenek potasowy, roztwor 20-procentowy

f) Trojetanoloamina, roztwor 1+1

g) Kalces, wskaznik 1,5 g kalcesu utrzec w mozdzierzu porcelanowym ze 100 g chlorku sodowego

h) Oranz ksylenolowy, wskaznik 1 g oranzu ksylenolowego utrzec w mozdzierzu ze 100 g chlorku sodowego

i) Octan sodowy, roztwor 20-procentowy

j) Cynk metaliczny (99,99 %), granulki lub laski

k) Octan wapnia, roztwór mianowany 0,1M odwazyc 17,618 g $Ca(CH_3COO)_2\ H_2O$ i rozpuscić w około 450 cm³ wody, dodac 60 cm³ kwasu octowego lodowatego, przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 1000 cm³, dopełnic do kreski wodą i dokładnie wymieszać Miano roztworu octanu wapnia nastawic na roztwor wersenianu dwusodowego W tym celu odmierzyc 25 cm³ roztworu octanu wapnia do kolby stozkowej pojemnosci 500 cm³, rozcienczyc wodą do objętosci 100—150 cm³, dodać 10 cm³ roztworu trójetanoloaminy (1+1) i 20 cm³ 20-procentowego roztworu wodorotlenku potasowego oraz około 0,1 g kalcesu Następnie miareczkowac 0,05M roztworem wersanianu dwusodowego do zmiany barwy z czerwono-fiołkowej na czysto niebieską Miano roztworu octanu wapniowego (K_1) wyrazone w gramach wapnia na 1 cm³ roztworu obliczyc wg wzoru

$$K_1 = \frac{V_1\ K_2}{V} \qquad (8)$$

w ktorym

V_1 — objętosc roztworu wersenianu dwusodowego 0,05M zuzytego do zmiareczkowania roztworu octanu wapniowego, cm³,

K_2 — miano 0,05M roztworu wersenianu dwusodowego wyrazone w gramach wapnia na 1 cm³ roztworu wersenianu dwusodowego, obliczone wg wzoru (9),

V — objętosc roztworu octanu wapniowego pobrana do miareczkowania, cm³

l) Wersenian dwusodowy (Komplekson III) Przygotowac roztwor 0,05M z fiksanali, a w przypadku braku fiksanalu odwazyc 18,612 g wersenianu dwusodowego, rozpuscic w wodzie, a następnie rozcieńczyc do objętosci 1000 cm³ w kolbie pomiarowej Miano roztworu wersenianu dwusodowego nastawic w następujący sposob odwazyc 1,0000 g cynku metalicznego (99,99%) o nieutlenionej powierzchni, przeniesc do zlewki i rozpuscic w 10 cm³ kwasu solnego (1,19) W czasie rozpuszczania zlewkę przykryc szkiełkiem zegarkowym Przeniesc roztwor do kolby pomiarowej pojemnosci 1000 cm³, dopełnic do kreski wodą i wymieszac 1 cm³ tak sporządzonego roztworu zawiera 0,001 g cynku Pobrac pipetą 20 cm³ roztworu wzorcowego cynku do kolby stozkowej pojemnosci 500 cm³, dodac około 80 cm³ wody, 20 cm³ 20-procentowego roztworu octanu sodowego oraz około 0,1 g oranzu ksylenolowego Miareczkowac sporządzonym roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy z czerwonej na zółtą (pod koniec prowadzic miareczkowanie powoli) Miano roztworu wersenianu dwusodowego (K_2) wyrazone w gramach wapnia na 1 cm³ roztworu obliczyc wg wzoru

$$K_2 = \frac{0{,}6130\ n}{V_2} \qquad (9)$$

w którym

0,6130 — ilość wapnia odpowiadająca 1 gramowi cynku, g,

n — masa cynku zawarta w pobranym do miareczkowania roztworze wzorcowym, g,

V_2 — objętosc roztworu wersenianu dwusodowego zuzytego do zmiareczkowania roztworu wzorcowego cynku, cm³

2 5 3 Wykonanie oznaczania W zaleznosci od zawartosci fluoru odwazyć utartą powietrzno-suchą probkę w ilosci podanej w tabl 2 na str 6

W przypadku analizowania Rafalu 3, do oznaczania wykorzystac osad otrzymany po rozpuszczeniu szesciochloroetanu w benzenie zgodnie z 2 2 1 3

Odwazoną probkę umiescić w zlewce pojemnosci 250 cm³, dodac 100 cm³ gorącej wody i ogrzewac 5—10 min pod przykryciem Nierozpuszczoną po-

Tablica 2

Odmiana	Odwazka próbki g
Topal 1, 3	0,5
Modal 1	0,25
Rafal 3	2,00

zostałosc odsączyc, zbierając przesącz w zlewce pojemnosci 600 cm³ Osad przemyc gorącą wodą, przeniesc do tygla platynowego, wysuszyc i spopielic w temperaturze 750 °C Zawartosc tygla wymieszac z 2 g węglanu sodowo-potasowego i 0,5 g dwutlenku krzemowego, topic 45 min w piecu muflowym w temperaturze 750 °C Początkowo stapianie prowadzic w niskiej temperaturze Stop po ostudzeniu wyługowac gorącą wodą, zakwasic kwasem solnym (1+1) do słabo kwasnego odczynu wobec papierka uniwersalnego, pozostawic na łazni wodnej na kilkanascie minut do skoagulowania się osadu krzemianow Odsączyc osad przez sredniosączący sączek, zbierając przesącz w tej samej zlewce, w ktorej znajduje się pierwotny przesącz Sączek przemyc kilkakrotnie małymi porcjami gorącej wody Zawartosc zlewki ogrzac do wrzenia i dodac za pomocą biurety odpowiednią, wystarczającą do całkowitego wytrącenia fluorku wapniowego oraz w niewielkim nadmiarze, ilosc mianowanego roztworu octanu wapniowego Roztwor wraz z osadem przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 500 cm³, oziębic, uzupełnic wodą do kreski i wymieszac Po opadnięciu osadu przesączyc częsc roztworu przez suchy, twardy sączek do suchej zlewki Odmierzyc 50 cm³ roztworu do kolby stozkowej pojemnosci 500 cm³, dodac około 30 cm³ wody, 10 cm³ roztworu trojetanoloaminy (1+1), 20 cm³ 20-procentowego roztworu wodorotlenku potasowego, około 0,05 g kalcesu i miareczkowac nadmiar niezwiązanego wapnia 0,05M roztworem wersenianu dwusodowego do czystego niebieskiego zabarwienia

2.5 4. Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc fluoru (X_F) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_F = \frac{0{,}9481\ (V_3\ K_1 - V_4\ K_2\ 10)}{a}\ 100 \qquad (10)$$

w ktorym

0,9481 — ilosc fluoru, odpowiadająca 1 gramowi wapnia, g,

V_3 — objętosc roztworu octanu wapniowego dodana do strącenia fluoru, cm³,

K_1 — miano roztworu octanu wapniowego wyrazone w gramach wapnia na 1 cm³, obliczona wg wzoru (8),

V_4 — objętosc roztworu wersenianu dwusodowego zuzytego do zmiareczkowania próbki, cm³,

K_2 — miano roztworu wersenianu dwusodowego wyrazone w gramach wapnia na 1 cm³, obliczone wg wzoru (9),

a — odwazka badanej próbki odpowiadająca pobranej częsci roztworu, g

2 5 5 Dopuszczalna róznica między wynikami równoległych oznaczan przy zawartosci fluoru
do 3% — 0,10%,
do 10% — 0,20%,
do 20% — 0,50%

2 6 Oznaczanie zawartości boru

2 6 1 Zasada metody Rozpuszczenie probki w wodzie, związanie fluoru chlorkiem wapnia, oddzielenie wydzielonego osadu, oznaczanie kwasu borowego w przesączu przez zmiareczkowanie mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego w obecnosci mannitu

2 6 2 Odczynniki i roztwory — wg 2 4 2 (z wyjątkiem benzenu)

2 6 3 Wykonanie oznaczania Odwazyc 1 g utartej powietrzno-suchej probki, przeniesc do zlewki pojemnosci 400 cm³, dodac 200 cm³ wody, ogrzac do wrzenia, ostudzic i odsączyc Przesącz zebrac do kolby stozkowej ze szlifem pojemnosci 500 cm³ Dodac 25 cm³ 20-procentowego roztworu chlorku wapniowego i 4 krople czerwieni metylowej Dodac około 0,3N roztworu wodorotlenku sodowego do zołtego zabarwienia Zawartosc kolby ogrzac pod chłodnicą zwrotną na łazni wodnej 6 h, dodając w miarę potrzeby 0,3N roztworu wodorotlenku sodowego do zołtego zabarwienia Roztwor ostudzic, odsączyc od wydzielonego osadu i przemyć kilkakrotnie wodą Do przesączu dodac 0,1N roztworu kwasu solnego do czerwonego zabarwienia Na kazde 100 cm³ roztworu dodac 5 g mannitu, 4 krople roztworu fenoloftaleiny i miareczkowac 0,1N roztworem wodorotlenku sodowego do rozowego zabarwienia

2 6 4. Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc boru (X_B) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_B = \frac{0{,}001082\ V\ f_1}{a}\ 100 \qquad (11)$$

w ktorym

0,001082 — ilosc boru odpowiadająca 1 cm³ 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego, g,

V — objętosc 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego zuzytego do zmiareczkowania probki, cm³,

f_1 — wspołczynnik normalnosci 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego, obliczony wg wzoru (6),

a — odwazka probki, g

2 6 5 Dopuszczalna róznica między wynikami rownoległych oznaczan przy zawartosci boru 1% — 0,20%

2 7 Oznaczanie zawartości tytanu

2 7 1 Metoda wagowa

2 7 1 1 Zasada metody Rozpuszczenie próbki w kwasie siarkowym, utlenienie kwasem azotowym Wydzielenie tytanu z roztworu za pomocą kupfero-

nu i wyprazenie wydzielonego osadu do dwutlenku tytanu

2 7 1 2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy (1,83)

b) Kwas azotowy (1,4)

c) Kupferon, roztwor 6-procentowy 6 g kupferonu rozpuscic w 100 cm^3 wody i przesączyc Roztwor nalezy przygotowac bezposrednio przed uzyciem

d) Kwas solny (1,19), roztwor 1+10

2 7 1 3 Wykonanie oznaczania Odwazyc 0,5 g utartej powietrzno-suchej probki, umiescic w parownicy platynowej, dodac 20 cm^3 kwasu siarkowego (1,83) i ogrzewac około 1 h do całkowitego rozpuszczenia probki Oziębic, spłukac scianki parownicy wodą, dodac 3 cm^3 kwasu azotowego (1,4) i ponownie ogrzewac az do pojawienia się gęstych dymow kwasu siarkowego Oziębic, zawartosc parownicy rozcienczyc wodą do objętosci około 100 cm^3 i przesączyc, zbierając przesącz w zlewce pojemnosci 400 cm^3 Sączek przemyc kilkakrotnie gorącą wodą Do oziębionego przesączu dodac 20 cm^3 roztworu kupferonu, ciągle mieszając Po opadnięciu osadu dodac jeszcze kilka kropli roztworu kupferonu w celu sprawdzenia, czy tytan został całkowicie wytrącony Jezeli tworzy się biały osad oznacza to, ze ilosc dodanego odczynnika jest wystarczająca Osad odsączyc przez sredniosączący sączek, przemyc kilkakrotnie roztworem kwasu solnego (1+10), a następnie jeden raz wodą Osad z sączkiem przeniesc do wyprazonego do stałej masy tygla porcelanowego, wysuszyc, a następnie ostoznie wyprazyc stopniowo podwyzszając temperaturę do 1000 °C Wystudzic w eksykatorze i zwazyc dwutlenek tytanu

2 7 1.4. Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc tytanu (X_{Ti}) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_{Ti} = \frac{0{,}5995\ b}{a}\ 100 \qquad (12)$$

w ktorym

0,5995 — ilosc tytanu odpowiadająca 1 gramowi dwutlenku tytanu, g,

b — masa osadu dwutlenku tytanu, g,

a — odwazka badanej probki, g

2 7 1 5 Dopuszczalna róznica między wynikami rownoległych oznaczań przy zawartosci tytanu

od 0,5—1,0% — 0,05%,

powyzej 1,0—2,0% — 0,10%,

powyzej 2,0—10% — 0,30%

2 7 2 Metoda fotometryczna

2 7 2 1 Zasada metody Rozpuszczenie probki w kwasie siarkowym, utlenienie kwasem azotowym, wytworzenie barwnego kompleksu soli tytanu z nadtlenkiem wodoru, pomiar intensywnosci zabarwienia roztworu

2 7 2 2 Aparatura Spektrofotometr z wyposazeniem dla zakresu widma widzialnego lub fotokolorymetr z filtrem o maksimum przepuszczalnosci 470 nm

2.7 2 3 Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1 i 1+9

b) Kwas azotowy (1,4)

c) Nadtlenek wodoru, roztwór 15-procentowy

d) Wzorcowy roztwor tytanu I odwazyc 5,012 g fluorotytanianu potasowego K_2TiF_6 do parownicy platynowej, dodac 100 cm^3 kwasu siarkowego (1+1) i odparowac do gęstych dymow kwasu siarkowego Oziębic, spłukac scianki parownicy wodą i ponownie odparowac do dymow kwasu siarkowego Oziębioną zawartosc parownicy rozcienczyc wodą, przelac do kolby pomiarowej pojemnosci 1000 cm^3, dopełnic do kreski wodą i dokładnie wymieszac

1 cm^3 roztworu zawiera 0,001 g tytanu

e) Wzorcowy roztwor tytanu II odmierzyc za pomocą kolby pomiarowej 250 cm^3 roztworu wzorcowego tytanu I, przelac do kolby pomiarowej pojemnosci 1000 cm^3, uzupełnic wodą do kreski i dokładnie wymieszac

1 cm^3 roztworu zawiera 0,00025 g tytanu

Przy odwazce probki 0,5 g i pobraniu do zabarwienia 0,25 g, 1 cm^3 roztworu odpowiada 0,10% tytanu

2 7 2 4 Przygotowanie krzywej wzorcowej Do 15 kolb pomiarowych pojemnosci 100 cm^3 odmierzyc kolejno 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 i 25 cm^3 roztworu wzorcowego tytanu II, dodac do kazdej kolby po 50 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (1+9), oziębic do temperatury pokojowej Dodac do kazdej kolby 5 cm^3 15-procentowego roztworu nadtlenku wodoru i dopełnic do kreski roztworem kwasu siarkowego (1+9) Zawartosc kolb wymieszac i zmierzyc kolejno absorpcję roztworow na fotokolorymetrze, stosując filtr o maksimum przepuszczalnosci 470 nm, kuwetę 1 cm i wodę jako roztwor porownawczy Na podstawie uzyskanych wartosci absorpcji wykreslic krzywą wzorcową, odcinając na osi rzędnych odpowiednie wartosci absorpcji, a na osi odciętych odpowiadające im stężenie tytanu

2 7 2 5. Wykonanie oznaczania Odwazyc 0,5 g utartej powietrzno-suchej probki, umiescic w parownicy platynowej, dodac 15 cm^3 kwasu siarkowego (1,83) i ogrzewac 1 h, az do całkowitego rozpuszczenia probki Parownicę oziębic, spłukac scianki wodą, dodac 3 cm^3 kwasu azotowego (1,4) i ponownie ogrzewac, az do momentu pojawienia się gęstych dymow kwasu siarkowego Probkę oziębic do temperatury pokojowej, rozcienczyc wodą i przelac do kolby pomiarowej pojemnosci 100 cm^3 Oziębic, dopełnic do kreski wodą i dokładnie wymieszac Odsączyc zawartosc kolby przez suchy, fałdowany sączek do suchej zlewki Odmierzyc pipetą 50 cm^3 przesączu i przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 100 cm^3 Rozcieńczyć zawartosc kolby wodą do objętosci około

90 cm³, dodac 5 cm³ 15-procentowego roztworu nadtlenku wodoru, dopełnic wodą do kreski i wymieszac Zmierzyc absorpcję roztworu, stosując filtr swietlny S 47, kuwetę 1 cm i wodę jako roztwor porownawczy

2 7 2 6 Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc tytanu (X_{Ti}) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_{Ti} = \frac{b}{a} 100 \qquad (13)$$

w ktorym

b — zawartosc tytanu odczytana z krzywej wzorcowej, g,

a — odwazka probki odpowiadająca pobranej częsci roztworu, g

2 7 2 7 Dopuszczalna róznica między wynikami rownoległych oznaczan — 0,05%

2 8. Oznaczanie zawartości fosforu

2.8 1 Metoda wagowa

2 8 1 1 Zasada metody Rozpuszczenie próbki w kwasie siarkowym, wytrącenie fosforu w postaci fosforanu magnezowo-amonowego, wyprazenie do pyrofosforanu i zwazenie

2.8 1 2 Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy (1,83)

b) Kwas solny (1,19)

c) Kwas cytrynowy, stały

d) Mieszanina magnezowa 55 g krystalicznego chlorku magnezowego oraz 105 g chlorku amonowego rozpuscic w 500 cm³ wody, dodac kilka cm³ amoniaku (0,90), wymieszac i pozostawic na noc W przypadku wytrącenia się osadu, osad odsączyc Przesącz zakwasic słabo kwasem solnym i uzupełnic wodą do objętosci 1000 cm³

e) Amoniak (0,90), roztwor 1+10

2.8.1 3 Wykonanie oznaczania Odwazyc 0,500 g utartej powietrzno-suchej probki, umiescic w parownicy porcelanowej, dodac 15 cm³ kwasu siarkowego (1,83) i ogrzewac do całkowitego rozpuszczenia probki Oziębic parownicę, spłukać scianki parownicy wodą, dodac 10 cm³ kwasu solnego (1,19) i ponownie ogrzewac do pojawienia się gęstych dymow kwasu siarkowego Próbkę oziębić, zawartosc parownicy rozcienczyć wodą, roztwor przesączyć, zbierając przesącz w zlewce pojemnosci 400 cm³ Sączek przemyc kilkakrotnie gorącą wodą Do przesączu dodac 3 g kwasu cytrynowego i 25 cm³ mieszaniny magnezowej Roztwór zobojętnic amoniakiem a następnie dodac nadmiar amoniaku w ilosci około 1/7 objętości roztworu Mieszać roztwor pręcikiem szklanym, pocierając scianki zlewki az do zapoczatkowania wydzielania osadu Pozostawic na co najmniej 4 h do opadnięcia osadu, a następnie odsączyc osad przez scisły sączek Przemyc kilkakrotnie roztworem amoniaku (1+10), a następnie jeden raz wodą Sączek z osadem przeniesc do wyprazonego do stałej masy tygla porcelanowego, wysuszyc, spopielic i wyprazyc w temperaturze 900 °C do stałej masy Ostudzic w eksykatorze i zwazyc

2 8 1 4 Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc fosforu (X_P) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_P = \frac{0{,}2783\ b}{a} 100 \qquad (14)$$

w którym

0,2783 — ilosc fosforu odpowiadająca 1 gramowi pirofosforanu magnezowego, g,

b — masa pirofosforanu magnezowego, g,

a — odwazka badanej probki, g

2 8 1 5 Dopuszczalna róznica między wynikami przy zawartosci fosforu powyzej 10% — 0,30%

2 8.2 Metoda miareczkowa

2 8 2 1 Zasada metody Rozpuszczenie probki w kwasie siarkowym, wydzielenie fosforu w postaci fosforanu magnezowo-amonowego, rozpuszczenie osadu w kwasie solnym, oznaczanie rownowaznej zawartosci magnezu za pomocą kompleksometrycznego miareczkowania roztworu mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego wobec czerni eriochromowej T

2.8 2 2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy (1,83)

b) Kwas solny (1,19), roztwor 1+1

c) Kwas cytrynowy, stały

d) Mieszanina magnezowa 55 g krystalicznego chlorku magnezowego i 105 g chlorku amonowego rozpuscic w 500 cm³ wody, dodac kilka cm³ amoniaku (0,90), wymieszac i pozostawic na noc W przypadku wytrącenia się osadu, odsączyc Przesącz zakwasic słabo kwasem solnym i uzupełnic wodą do 1000 cm³

e) Amoniak (0,90), roztwor 1+10

f) Chlorowodorek hydroksyloaminy, stały

g) Chlorowodorek trojetanoloaminy, stały W przypadku braku chlorowodorku trojetanoloaminy, przygotowac go z ciekłej trójetanoloaminy w sposob następujący zmieszac 1 objętosc 25-procentowego kwasu solnego z 1 objętoscią trojetanoloaminy, oziębic, odsączyc na pompie wodnej przez lejek Buchnera, następnie przemyc alkoholem etylowym i wysuszyc

h) Czern eriochromowa T, wskaznik 1 g czerni eriochromowej T rozetrzec dokładnie w mozdzierzu agatowym ze 100 g chlorku sodowego

i) Cyjanek potasowy, stały

j) Wersenian dwusodowy, roztwor mianowany 0,02M 7,442 g wersenianu dwusodowego rozpuscic w wodzie i rozcienczyc wodą do objętosci 1000 cm³ Miano roztworu nastawic na roztwor fosforanu dwuamonowego, w ktorym sprawdzono zawartosc fosforu metodą wagową Odwazyc 17,052 g fosforanu dwuamonowego, rozpuscic w wodzie i uzupełnic do 1000 cm³ 1 cm³ tego roztworu zawiera 0,004 g fosforu Od-

mierzyc za pomocą biurety 3 razy po 24 cm^3 roztworu fosforanu dwuamonowego i postępować zgodnie z 2 8 2 3 Miano roztworu wersenianu dwusodowego (K) wyrazone w gramach fosforu na 1 cm^3 roztworu obliczyc wg wzoru

$$K = \frac{0{,}004\ 25}{V} \qquad (15)$$

w ktorym

0,004 — ilosc fosforu odpowiadająca 1 cm^3 fosforanu dwuamonowego, g,

25 — objętosc roztworu fosforanu dwuamonowego pobrana do miareczkowania, cm^3,

V — objętosc 0,02 m roztworu wersenianu dwusodowego zuzytego do zmiareczkowania wzorcowej probki, cm^3

k) Roztwor buforowy o pH=10 67,5 g chlorku amonowego rozpuscic w małej ilosci wody, dodac 500 cm^3 amoniaku (0,90), rozcienczyc wodą do objętosci 1000 cm^3

2 8 2 3 Wykonanie oznaczania Odwazyc 0,500 g utartej powietrzno-suchej probki, umiescić w zlewce pojemnosci 400 cm^3, dodac 15 cm^3 kwasu siarkowego (1,83), przykryc zlewkę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewac do całkowitego rozpuszczenia probki Oziębic, spłukac scianki zlewki wodą, dodac 10 cm^3 kwasu solnego (1,19) i ponownie ogrzewac do pojawienia się dymow kwasu siarkowego Probkę oziębic, rozcienczyc wodą do objętosci 100 cm^3, dodac 3 g kwasu cytrynowego i 25 cm^3 mieszaniny magnezowej Roztwor zobojętnic amoniakiem (0,90), a następnie dodac nadmiar amoniaku w ilosci około 1/7 objętosci roztworu Mieszac roztwor pręcikiem szklanym, pocierając scianki zlewki, az do zapoczątkowania wydzielania się osadu Pozostawic na 4 h do opadnięcia osadu, a następnie odsączyc osad przez scisły sączek Przemyc kilkakrotnie roztworem amoniaku (1+10), a następnie 1 raz wodą Osad na sączku rozpuscic w 50 cm^3 roztworu kwasu solnego (1+1), zbierając przesącz w zlewce, w ktorej przeprowadzone było wytrącanie Przemyc sączek kilkakrotnie wodą Roztwor przelac do kolby pomiarowej pojemnosci 500 cm^3, uzupełnic do kreski wodą i wymieszac Odebrac pipetą 50 cm^3 roztworu do kolby stozkowej pojemnosci 500 cm^3 Dodac 5 cm^3 kwasu siarkowego (1,83) i odparowac do gęstych dymow kwasu siarkowego Oziębic, dodac 10 cm^3 wody, 100 cm^3 roztworu buforowego, 0,1 g chlorowodorku hydroksyloaminy, 0,1 g chlorowodorku trojetanoloaminy, 0,1 g cyjanku potasowego Oziębic, dodac około 0,05 g czerni eriochromowej T do wyraznego winnoczerwonego zabarwienia i miareczkowac 0,02 m roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia roztworu na niebieski

2 8 2.4 Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc fosforu (X_P) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_P = \frac{V_1\ K}{a}\ 100 \qquad (16)$$

w którym

V_1 — objętosc 0,02M roztworu wersenianu dwusodowego zuzytego do zmiareczkowania probki, cm^3,

K — miano 0,02M roztworu wersenianu dwusodowego wyrazone w gramach fosforu na 1 cm^3, obliczone wg wzoru (15),

a — odwazka probki, odpowiadająca częsci pobranego roztworu, g

2 8 2 5 Dopuszczalna róznica między wynikami rownoległych oznaczan przy zawartosci fosforu powyzej 10% — 0,30%

2 9 Oznaczanie zawartości sodu

2 9 1 Zasada metody Rozpuszczenie probki w kwasie solnym i kwasie siarkowym Usunięcie glinu i chromu w postaci wodorotlenkow, odparowanie przesączu z kwasem siarkowym i zwazenie siarczanu sodowego

2 9 2 Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,19)

b) Kwas siarkowy (1,83), roztwor 1+1

c) Kwas borowy, stały

d) Amoniak (0,90)

e) Czerwien metylowa, wskaznik, roztwor 1-procentowy etanolowy

f) Kwas fluorowodorowy, roztwor 40-procentowy

2 9 3 Wykonanie oznaczania Odwazyc 0,5 g utartej powietrzno-suchej probki, umiescic w parownicy platynowej, zwilzyc wodą, dodac 0,5 g kwasu borowego, 5 cm^3 kwasu solnego (1,19), 2 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparowac na płycie grzewczej do sucha Pozostałosc spłukac gorącą wodą do zlewki pojemnosci 250 cm^3, dodac kilka cm^3 kwasu solnego (1,19) i ogrzewac do całkowitego rozpuszczenia soli Dodac 2 krople czerwieni metylowej i krople amoniaku (0,90) do zmiany zabarwienia roztworu z czerwonego na zołte Odstawic w ciepłym miejscu do skoagulowania osadu Roztwor z osadem przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 250 cm^3, oziębic, dopełnic wodą do kreski i wymieszac Odsączyc częsc roztworu przez suchy sączek pofałdowany do suchej zlewki Odebrac pipetą 50 cm^3 przesączu i przeniesć do uprzednio wyprazonej i zwazonej parownicy platynowej Do roztworu dodac 2 cm^3 kwasu fluorowodorowego i 2 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (1+1) Odparowac na płycie grzewczej do usunięcia dymow kwasu siarkowego, a następnie ostroznie nad palnikiem do całkowitego usunięcia soli amonowych Parownicę wraz z suchą pozostałoscią wyprazyc w piecu muflowym w temperaturze nie przekraczającej 750 °C do stałej masy Oziębic w eksykatorze i zwazyc

2 9 4 Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc sodu (X_{Na}) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_{Na} = \frac{0,3258\ b}{a}\ 100 \qquad (17)$$

w ktorym

0,3258 — ilosc sodu odpowiadająca 1 gramowi siarczanu sodowego, g,

b — masa osadu siarczanu sodowego, g,

a — odwazka probki, odpowiadająca częsci pobranego roztworu, g

2 9 5 Dopuszczalna róznica między wynikami rownoległych oznaczan przy zawartosci sodu powyzej 30% — 0,30%

2 10 Oznaczanie zawartości fluorokrzemianu sodowego

2 10 1 Zasada metody Rozpuszczenie probki w wodzie zakwaszonej kwasem solnym, rozłozenie fluorokrzemianu sodowego wodorotlenkiem sodowym, oddzielenie z wodorotlenkiem kadmowym dwutlenku krzemowego i wagowe oznaczanie

2 10 2 Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,19), roztwor 10-procentowy

b) Wodorotlenek sodowy, roztwor 10-procentowy

c) Wodorotlenek kadmowy, stały, swiezo strącony

d) Fenoloftaleina, roztwor 0,1-procentowy w 70-procentowym etanolu

2 10 3 Wykonanie oznaczania Odwazyc 1 g utartej powietrznosuchej probki, przeniesc do parownicy platynowej, dodac 100 cm³ wody, słabo zakwasic 10-procentowym kwasem solnym, ogrzac do wrzenia i utrzymywac w tym stanie 5 min Roztwór słabo zalkalizowac 10-procentowym wodorotlenkiem sodowym w obecnosci fenoloftaleiny i odparowac do objętosci 50 cm³ Dodac w duzym nadmiarze swiezo strąconego wodorotlenku kadmowego, następnie zagotowac i ostudzic Odsączyc wydzielony dwutlenek krzemu z wodorotlenkiem kadmowym, przemyć wodą Przesącz zachowac do oznaczania fluoru Osad przeniesc ilosciowo do parownicy platynowej, wymywając go strumieniem wody, dodac stężonego kwasu solnego i odparowac do sucha Suchą pozostałosc zwilzyc kwasem solnym (1,19) i ponownie odparowac do sucha Po ostudzeniu dodac 10-procentowego kwasu solnego, ogrzac do wrzenia i odsączyc przez sredniosączący sączek Osad na sączku przemyc wodą, wysuszyc, przeniesc do zwazonego tygla platynowego, spopielic, a następnie wyprazyc w piecu elektrycznym w temperaturze 900 °C do stałej masy, ostudzic i zwazyc

2 10.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartosc fluorokrzemianu sodowego ($X_{Na_2SiF_6}$) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Na_2SiF_6} = \frac{3,138\ b}{a}\ 100 \qquad (18)$$

w ktorym

3,138 — ilosc fluorokrzemianu sodowego odpowiadająca 1 gramowi dwutlenku krzemowego, g,

b — masa dwutlenku krzemowego, g,

a — odwazka badanej probki, g

2 10 5 Dopuszczalna róznica między wynikami rownoległych oznaczan — 0,10%

2 11 Oznaczanie zawartości fluorku sodowego

2 11 1 Zasada metody. Rozpuszczenie probki w wodzie zakwaszonej kwasem solnym, rozłozenie fluorokrzemianu sodowego wodorotlenkiem sodowym, oddzielenie dwutlenku krzemowego z wodorotlenkiem kadmowym Potencjometryczne oznaczanie fluoru w przesączu przez zmiareczkowanie mianowanym roztworem ałunu potasowo-glinowego wobec elektrody szklanej

2 11 2 Aparatura i przyrządy. Zestaw do potencjometrycznego miareczkowania z elektrodami szklanymi (dopuszcza się elektrody kalomelowe)

2.11 3 Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,19), roztwor 10-procentowy i około 0,01N

b) Wodorotlenek sodowy, roztwor 10-procentowy

c) Wodorotlenek kadmowy, stały, swiezo strącony

d) Fenoloftaleina, roztwor 0,1-procentowy w 70-procentowym etanolu

e) Etanol, raktyfikat

f) Chlorek sodowy, stały

g) Ałun potasowo-glinowy, roztwor 0,1M odwazyc dokładnie 47,429 g $KAl(SO_4)_2\ 12H_2O$, rozpuscic w wodzie, przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 1000 cm³, uzupełnic wodą do kreski i wymieszac

2 11.4 Wykonanie oznaczania Postępowac w sposob zgodny z 2 10 3 do momentu „przesącz zachowac do oznaczania fluoru" Przesącz zobojętnic za pomocą około 0,01N roztworu kwasu solnego do pH=7, dodac tyle etanolu, aby jego objętosc wzrosła o połowę, następnie dodac chlorku sodowego do nasycenia roztworu, ogrzac do temperatury 70 ±2 °C i ponownie w razie potrzeby dodac chlorku sodowego Gorący roztwor miareczkowac potencjometrycznie 0,1M roztworem ałunu potasowo-glinowego wobec elektrody szklanej, silnie przy tym mieszając Przegięcie na krzywej pH odpowiada szukanej objętosci ałunu potasowo-glinowego Z uwagi na podwyzszoną temperaturę miareczkowanego roztworu nalezy uzywać elektrod szklanych specjalnego typu Końcowy punkt miareczkowania mozna takze uchwycic, stosując zamiast potencjometru mieszany wskaznik, który sporządza się rozpuszczając 100 mg czerwieni metylowej i 50 mg błękitu metylowego w 100 cm³ etanolu Do gorącego roztworu dodaje się 5 kropli wskaznika W punkcie koncowym następuje zmiana barwy z zielonej w roztworze alkalicznym na fioletową w roztworze kwasnym

2 11 5 Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc fluorku sodowego (X_{NaF}) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_{NaF} = 2{,}2105\,(X_F - 0{,}606\ X_{Na_2SiF_6}) \qquad (19)$$

w ktorym

2,2105 — ilosc fluorku sodowego odpowiadająca 1 gramowi fluoru, g,

0,606 — ilosc fluoru odpowiadająca 1 gramowi fluorokrzemianu sodowego, g,

$X_{Na_2SiF_6}$ — zawartosc fluorokrzemianu sodowego, %,

X_F — zawartosc fluoru całkowitego, obliczona w procentach wg wzoru

$$X_F = \frac{0{,}0114\ V}{a}\ 100 \qquad (20)$$

w ktorym

0,0114 — ilosc fluoru odpowiadająca 1 cm³ 0,1 m roztworu ałunu potasowo-glinowego, g,

V — objętosc 0,1 m roztworu ałunu potasowo-glinowego zuzytego do zmiareczkowania probki, cm³,

a — odwazka badanej probki, g

2 11 6 Dopuszczalna róznica między wynikami rownoległych oznaczan przy zawartosci fluorku sodowego około 5% — 0,10%

2 12 Oznaczanie zawartości chloru

2 12 1 Zasada metody Rozpuszczenie probki w wodzie, oddzielenie nierozpuszczalnej pozostałosci, oznaczanie chloru w przesączu przez potencjometryczne miareczkowanie mianowanym roztworem azotanu srebrowego

2 12 2 Aparatura i przyrządy

a) Urządzenie do potencjometrycznego miareczkowania z parą elektrod chloro-srebrową i kalomelową

b) Klucz elektrolityczny wypełniony roztworem azotanu srebrowego

2 12 3 Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy, roztwor około 0,2N

b) Azotan potasowy, stały, roztwor nasycony

c) Azotan srebrowy, roztwor 0,1N mianowany odwazyc 16,989 g azotanu srebrowego, wysuszonego w ciągu 2 h w temperaturze 150 °C, rozpuscic w wodzie, przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 1000 cm³, dopełnic do kreski wodą i wymieszac Stężenie roztworu nastawic w sposob następujący odwazyc 5,8454 g chlorku sodowego, wysuszonego uprzednio do stałej masy w temperaturze 105 °C, rozpuscic w wodzie, przeniesc do kolby pomiarowej pojemnosci 1000 cm³, uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszac Pobrac pipetą 25 cm³ tak przygotowanego roztworu chlorku sodowego, przeniesc do kolby stozkowej pojemnosci 500 cm³, rozcienczyc wodą nie zawierającą chlorkow do objętosci 80—100 cm³, dodac 3—4 kropli chromianu potasowego i miareczkowac 0,1N roztworem azotanu srebrowego do pojawienia się pierwszej nie znikającej zmiany barwy z zołtej na jasnoceglastą W celu wprowadzenia poprawki na wskaznik i ewentualną zawartosc chlorkow w wodzie nalezy wykonac slepą probę W tym celu do 50 cm³ wodnej zawiesiny węglanu wapniowego dodac 3—4 krople wskaznika i miareczkowac 0,1N roztworem azotanu srebrowego, dopoki zabarwienie węglanu wapniowego nie zrowna się z barwą zmiareczkowanego roztworu chlorku sodowego Poprawkę na wskaznik i chlorki, ktora nie powinna przekraczac 0,3 cm³ roztworu azotanu srebrowego, nalezy odjąc od objętosci roztworu azotanu srebrowego zuzytego do zmiareczkowania chlorku sodowego Współczynnik normalnosci 0,1N roztworu azotanu srebrowego (f) obliczyc wg wzoru

$$f = \frac{V}{V_1 - V_2} \qquad (21)$$

w ktorym

V — objętosc 0,1N roztworu chlorku sodowego pobranego do zmiareczkowania, cm³,

V_1 — objętosc 0,1N roztworu azotanu srebrowego zuzytego do zmiareczkowania, cm³,

V_2 — poprawka na wskaznik i ewentualne chlorki, ilosc roztworu azotanu srebrowego, cm³

2 12 4 Wykonanie oznaczania Odwazyc 1 g utartej powietrzno-suchej probki, przeniesc do zlewki pojemnosci 250 cm³, dodac 100 cm³ wody, ogrzac do temperatury około 60 °C i mieszac 20 min Zawartosc zlewki przesączyc, zbierając przesącz w kolbie pomiarowej pojemnosci 500 cm³, osad na sączku przemyc wodą i odrzucic, a zawartosc kolby uzupełnic do kreski wodą i wymieszac Odmierzyc 50 cm³ roztworu do zlewki pojemnosci 250 cm³ i zakwasic kwasem azotowym Zanurzyc elektrodę chlorosrebrową i klucz elektrolityczny napełniony nasyconym roztworem azotanu potasowego Drugi koniec klucza umieścic w zlewce pojemnosci 50 cm³, wypełnionej nasyconym roztworem azotanu potasowego Do zlewki zanurzyc nasyconą elektrodę kalomelową Elektrody połączyc z miliwoltomierzem lampowym Badany roztwor miareczkowac 0,1N mianowanym roztworem azotanu srebrowego przy ciągłym mieszaniu Przebieg miareczkowania notowac na papierze milimetrowym, odkładając na osi rzędnych mierzony potencjał w miliwoltach, a na osi odciętych liczbę cm³ roztworu azotanu srebrowego Punkt przegięcia się krzywej wskazuje liczbę cm³ roztworu azotanu srebrowego potrzebną do ilościowego wytrącenia jonow chlorkowych

2 12 5 Obliczanie wyniku oznaczania Zawartosc chloru (X_{Cl}) obliczyc w procentach wg wzoru

$$X_{Cl} = \frac{0{,}003546\ V_3\, f}{a}\ 100 \qquad (22)$$

w ktorym

0,003546 — ilosc chloru odpowiadająca 1 cm³ 0,1N roztworowi azotanu srebrowego, g,

V_3 — objętosc 0,1N roztworu azotanu srebrowego zuzytego do zmiareczkowania probki, cm³,

f — współczynnik normalności 0,1N roztworu azotanu srebrowego, obliczony wg wzoru (21),

a — odważka próbki odpowiadająca pobranej do zmiareczkowania części roztworu, g

2.12 6 Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczań przy zawartości chloru około 40% — 0,7%

2 13 Oznaczanie zawartości glinu

2 13 1 Zasada metody Rozpuszczenie próbki w kwasie siarkowym z dodatkiem dwutlenku krzemowego celem usunięcia fluoru, wydzielenie wodorotlenku glinowego za pomocą amoniaku i wagowe oznaczanie w postaci tlenku

2 13 2 Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy (1,83)

b) Dwutlenek krzemowy, stały

c) Czerwień metylowa, wskaźnik 0,1 g czerwieni metylowej rozpuścić w 100 cm³ 60-procentowego etanolu

d) Amoniak (0,90), roztwór 10-procentowy

e) Siarczan amonowy, roztwor 2-procentowy

2 13.3 Wykonanie oznaczania Odważyć 1 g utartej powietrzno-suchej próbki, przenieść do parownicy platynowej, dodać 5 cm³ kwasu siarkowego (1,83), a po chwili około 0,2 g dwutlenku krzemowego i wody do 2/3 objętości parownicy Odparować do pojawienia się dymów kwasu siarkowego, ostudzić, dodać ostrożnie kilka cm³ wody i ponownie odparować do dymów Czynność tę powtórzyć jeszcze dwukrotnie, po czym odparować do całkowitego usunięcia kwasu siarkowego Pozostałość ostudzić, wyługować wodą zakwaszoną kwasem siarkowym Odsączyć od osadu Sączek z osadem przemyć wodą i odrzucić, a przesącz rozcieńczyć wodą do objętości około 200 cm³, dodać 3 krople roztworu czerwieni metylowej, ogrzać do wrzenia i dodawać kroplami 10-procentowy roztwor amoniaku, aż do zmiany barwy na żółtą Roztwor ogrzewać nadal na łaźni wodnej do opadnięcia osadu Osad odsączyć i przemyć 3-procentowym gorącym roztworem siarczanu amonowego Sączek wraz z osadem przenieść do zważonego tygla platynowego, wysuszyć, spopielić, wyprażyć w temperaturze 1000°C do stałej masy i zważyć

2 13 4 Obliczanie wyniku oznaczania Zawartość glinu (X_{Al}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{Al} = \frac{0{,}5291\ b}{a}\ 100 \qquad (23)$$

w którym

0,5291 — ilość glinu odpowiadająca 1 gramowi tlenku glinowego, g,

b — masa tlenku glinowego, g,

a — odważka badanej próbki, g

2 13.5 Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczań przy zawartości glinu około 1,5% — 0,03%

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1 Istotne zmiany w stosunku do BN-68/4028-04, BN-68/4028-05, BN-68/4028-06 i BN-68/4028-07

a) zwiększono dopuszczalne różnice między oznaczaniami przy określaniu tytanu,

b) wprowadzono oznaczanie sześciochloroetanu, żelaza, fluoroboranu potasowego, boru, fluorokrzemianu sodowego, fluorku sodowego, chloru, glinu,

c) wprowadzono zmiany w oznaczaniu fluoru

2 Normy związane

PN-67/C-04500 Produkty chemiczne Wytyczne pobierania i przygotowywania próbek

BN-76/4022-04 Pomocnicze materiały odlewnicze Rafinatory do stopów aluminium Rafale

BN-76/4022-05 Pomocnicze materiały odlewnicze Modyfikatory do stopów aluminium Modale

BN-76/4022-06 Pomocnicze materiały odlewnicze Topniki do stopów aluminium Topale

3 Autorzy projektu normy — inż Maria Bławut, dr inż Władysława Kapera, mgr inż Anna Litewka, doc dr Janina Siekierska — Instytut Odlewnictwa, Kraków