UKD 622.235.2:662.24:543.721

MATERIAŁY WYBUCHOWE	NORMA BRANŻOWA **Materiały wybuchowe górnicze** **Oznaczanie zawartości składników rozpuszczalnych w wodzie**	**BN-78** **6091-32** Zamiast BN-69/6091-32 Grupa katalogowa X 79

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody stosowane w analizie rozpuszczalnych w wodzie składników materiałów wybuchowych górniczych, obejmujące oznaczenie zawartości: azotanu amonowego, azotanu sodowego, azotanu potasowego, chlorku sodowego i chlorku amonowego lub ogólnej zawartości kationów amononowych i anionów wymienionych soli.

W zależności od składu chemicznego analizowanego roztworu rozpuszczalnych w wodzie składników materiału wybuchowego, podano sposób wykonywania analiz.

W dalszej treści normy słowa „materiał wybuchowy" zastąpione zostały skrótem MW.

1.2. Określenia. Roztwór badany jest to roztwór zawierający sole rozpuszczalne w wodzie, powstały po wymyciu próbki MW wodą, wg BN-67/6091-24 p. 5.

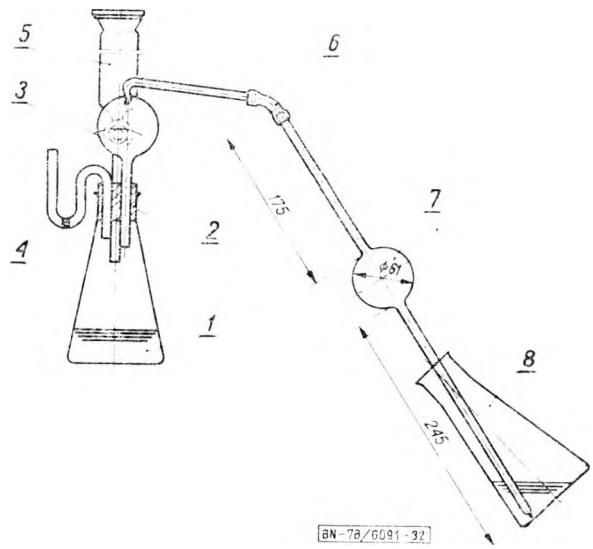
2. METODY OZNACZANIA

2.1. Analiza roztworu zawierającego tylko azotan amonowy

2.1.1. Oznaczanie zawartości azotanu amonowego metodą destylacyjnego wydzielania amoniaku przy użyciu wodorotlenku sodowego

2.1.1.1. Zasada metody polega na ogrzewaniu badanego roztworu z 10-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego, odpędzeniu wydzielonego amoniaku, pochłonięciu go w odmierzonej ilości mianowanego roztworu kwasu siarkowego i odmiareczkowaniu nadmiaru kwasu wobec wskaźnika Tashiro.

2.1.1.2. Przyrządy. Zestaw do odpędzania amoniaku według rysunku.



Zestaw do odpędzania amoniaku
1 — kolba stożkowa (destylacyjna) pojemności 750 cm³, *2* — korek gumowy, *3* — deflegmator, *4* — zawór zabezpieczający przed wciągnięciem cieczy z odbieralnika do kolby destylacyjnej, *5* — wkraplacz, *6* — rurka gumowa, *7* — końcówka destylacyjna z kulką, *8* — kolba stożkowa (odbieralnik) pojemności 300 cm³.

2.1.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 0,2N,

b) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 0,2N,

c) Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 10-procentowy,

d) Wskaźnik Taschiro przygotowany przez rozpuszczanie w 100 cm³ wody: 0,29 g soli sodowej czerwieni metylowej i 0,5 N roztworu błękitu metylenowego.

2.1.1.4. Wykonanie oznaczania. Zestawić aparaturę według rysunku. Do kolby *8* odmierzyć z biurety 50 cm³ roztworu kwasu siarkowego, a do kolby *1* odmierzyć pipetą 100 cm³ roztworu badanego i dodać 200 cm³ wody. Kolbę *1* zamknąć korkiem *2*, w którym jest umieszczony deflegmator *3* połączony z końcówką destylacyjną *7*, zawór *4* i wkraplacz *5*. Do wkraplacza *5* wprowadzić 50 cm³

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Tworzyw i Farb PLASTOFARB
Ustanowiona przez Naczelnego Dyrektora ZPTiF dnia 28 października 1978 r. jako norma obowiązująca od dnia 1 października 1979 r. (Dz. Norm. i Miar nr 2/1979 poz. 9)

WYDAWNICTWA NORMALIZACYJNE 1979. Wpływ do WN 5.12.78. Oddano do składu 31.1.79. Cena zł 5,40
Druk ukończono w marcu 79. Obj. 0,85 a. w. Nakład 300+42 egz. KDA w Kaliszu zam. 1112

10-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego. Roztwór z wkraplacza wprowadzić do kolby *1* i ogrzać jej zawartość do słabego wrzenia. W czasie wykonywania oznaczenia odbieralnik *8* należy tak przechylić, aby nad wylotem par utworzyła się możliwie najgrubsza warstwa roztworu. Destylację amoniaku prowadzić przez około 2 h do odpędzenia około $^2/_3$ zawartości kolby. Następnie wyłączyć ogrzewanie, odłączyć od aparatu końcówkę destylacyjną *7* i spłukać ją wodą od wewnątrz i z zewnątrz do odbieralnika. Odbieralnik z zawartością pozostawić do ochłodzenia.

Po ochłodzeniu roztworu w odbieralniku dodać 3 ÷ 5 kropel wskaźnika Tashiro i odmiareczkować nadmiar kwasu siarkowego 0,2N roztworem wodorotlenku sodowego.

Jednocześnie należy przeprowadzić ślepą próbę z tymi samymi odczynnikami i w tych samych warunkach, lecz bez badanego roztworu.

Oznaczenie wykonać co najmniej dwukrotnie.

Zawartość azotanu amonowego (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{(V - V_1) \cdot 0{,}01601 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 100} = \frac{(V - V_1) \cdot 4{,}0025}{m} \qquad (1)$$

w którym:

V — objętość ściśle 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania 0,2N roztworu kwasu siarkowego w ślepej próbie, cm³,

V_1 — objętość ściśle 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania nadmiaru 0,2N roztworu kwasu siarkowego, cm³,

m — masa odważonego MW w przeliczeniu na suchą masę, g,

0,01601 — ilość azotanu amonowego odpowiająca 1 cm³ ściśle 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego, g.

2.1.1.5. Wynik. Za wynik oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań różniących się najwyżej o 0,2%.

2.1.2. Oznaczanie zawartości azotanu amonowego przy użyciu formaliny (formaldehydu)

2.1.2.1. Zasada metody. Do badanego roztworu dodaje się zobojętnionego roztworu formaldehydu. Powstaje wówczas sześciometyleno-czteroamina i wywiązuje się równoważna zawartość NH_4 — ilość kwasu azotowego.

Wydzielony kwas odmiareczkowuje się wobec fenoloftaleiny lub tymoloftaleiny.

2.1.2.2. Odczynniki i roztwory

a) Formaldehyd cz., roztwór 1 : 1 zobojętniony wobec fenoloftaleiny,

b) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 0,2N.

2.1.2.3. Wykonanie oznaczania. Z kolby pomiarowej pojemności 250 cm³ zawierającej badany roztwór wg 1.2 odmierzyć pipetą 25 cm³ roztworu do kolby stożkowej pojemności 300 cm³. Do badanego roztworu dodać 4 cm³ formaldehydu i odmiareczkować wydzielony kwas roztworem wodorotlenku sodowego do uzyskania trwałego różowego zabarwienia nie znikającego w ciągu 1 min.

Zawartość azotanu amonowego (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{V_2 \cdot 0{,}01601 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} = \frac{V_2 \cdot 16{,}01}{m} \qquad (2)$$

w którym:

V_2 — objętość ściśle 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania, cm³,

pozostałe symbole podanych wielkości jak we wzorze (1).

2.1.2.4. Wynik. Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań różniących się najwyżej o 0,5%.

2.2. Analiza roztworu zawierającego azotan amonowy i azotan sodowy

2.2.1. Zasada metody polega na oznaczaniu azotanu amonowego wg 2.1.2 i oznaczeniu ilości składników rozpuszczalnych w wodzie przez kontrolę wagi naważki przed i po wymywaniu wodą.

Zawartość azotanu sodu określa się z różnicy.

2.2.2. Oznaczanie zawartości azotanu amonowego — wg 2.1.2.

2.2.3. Oznaczanie zawartości azotanu sodowego

2.2.3.1. Wykonanie oznaczania. Po wymyciu wodą składników rozpuszczalnych w wodzie tygiel z pozostałością wysuszyć do stałej masy i zważyć. Następnie obliczyć łączną zawartość składników rozpuszczalnych w wodzie (X_3) w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100 \qquad (3)$$

w którym:

m_1 — masa tygla przed wymywaniem wodą, g,

m_2 — masa tygla po wymywaniu wodą, g,

m — jak we wzorze (1).

2.2.3.2. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań różniących się najwyżej o 0,3%.

2.2.3.3. Obliczenie zawartości azotanu sodowego. Zawartość azotanu sodu (X_4) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = X_3 - X_2 \qquad (4)$$

w którym:

X_3 — łączna zawartość składników rozpuszczalnych w wodzie, %,

X_2 — zawartość azotanu amonowego.

2.2.3.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań różniących się najwyżej o 0,3%.

2.3. Analiza roztworu zawierającego azotan amonowy i chlorek sodowy

2.3.1. Zasada metody polega na oznaczaniu zawartości azotanu amonowego wg 2.1.2 i następnie oznaczaniu zawartości chlorku sodowego metodą argentometryczną Mohra.

2.3.2. Oznaczanie zawartości azotanu amonowego — wg 2.1.2.

2.3.3. Oznaczanie zawartości chlorku sodowego metodą argentometryczną Mohra

2.3.3.1. Zasada metody polega na miareczkowaniu badanego roztworu mianowanym roztworem azotanu srebra wobec roztworu chromianu potasowego jako wskaźnika.

2.3.3.2. Odczynniki i roztwory

a) Azotan srebra cz.d.a., roztwór 0,1N,

b) Chromian potasowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.

2.3.3.3. Wykonanie oznaczania. Z kólby pomiarowej pojemności 250 cm³ zawierającej roztwór badany odmierzyć pipetą 25 cm³ roztworu do kolby stożkowej pojemności 300 cm³. Następnie dodać 1 cm³ roztworu chromianu potasowego i energicznie wstrząsając kolbą, miareczkować jej zawartość roztworem azotanu srebra do uzyskania pierwszego nie znikającego czerwonobrunatnego zabarwienia.

Zawartość chlorku sodowego (X_5) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{V_3 \cdot 0{,}005845 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} = \frac{V_3 \cdot 5{,}84}{m} \quad (5)$$

w którym:

V_3 — objętość ściśle 0,1N roztworu azotanu srebra zużytego do miareczkowania, cm³,

0,005845 — ilość chlorku sodowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu azotanu srebra, g,

pozostałe symbole podanych wielkości jak we wzorze (1).

2.3.3.4. Wynik. Za wynik oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań różniących się najwyżej o 0,2%.

2.3.3.5. Interpretacja wyników. Ponieważ w skład MW wchodzi sól kuchenna nie zawierająca samego chlorku sodowego, zawartość jej (X_6) w badanym MW należy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_6 = X_5 \cdot \frac{100}{a} \quad (6)$$

w którym:

X_5 — zawartość chlorku sodowego obliczona wg wzoru (5),

a — zawartość chlorku sodowego w soli kuchennej, %.

W razie braku próbki soli przyjmuje się $a = 98\%$.

2.4. Analiza roztworu zawierającego tylko azotan sodowy lub potasowy

2.4.1. Oznaczanie zawartości azotanu sodowego (lub azotanu potasowego) metodą destylacji z 30-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego wobec stopu Dewarda

2.4.1.1. Zasada metody. Do badanego roztworu dodaje się 30-procentowy roztwór wodorotlenku sodowego i stop Dewarda. Następuje wówczas redukcja jonów azotanowych do amoniaku. Amoniak odpędza się przez ogrzewanie roztworu i pochłania w odmierzonej ilości roztworu kwasu siarkowego. Nadmiar kwasu miareczkuje się wobec wskaźnika Tashiro.

2.4.1.2. Przyrządy. Zestaw do odpędzania amoniaku — wg 2.1.1.2.

2.4.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Stop Dewarda (45% Al, 50% Cu, 5% Zn) sproszkowany,

b) Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 30-procentowy.

Pozostałe odczynniki i roztwory jak w 2.1.1.3a), b), d).

2.4.1.4. Wykonanie oznaczania. Zestawić aparaturę według rysunku. Do kolby *8* odmierzyć z biurety 50 cm³ roztworu kwasu siarkowego, a do kolby *1* odmierzyć pipetą 100 cm³ roztworu badanego, dodać 200 cm³ wody i wsypać 6 g sproszkowanego stopu Dewarda.

Odbieralnik *8* ustawić jak w 2.1.1.4. Kolbę *1* zamknąć korkiem *2*, w którym jest umieszczony deflegmator *3* połączony z końcówką destylacyjną *7*, zaworem *4* i wkraplaczem *5*. Do wkraplacza *5* wprowadzić 50 cm³ 30-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego. Roztwór z wkraplacza wprowadzić do kolby *1*. Rozpoczyna się samoczynna reakcja. Po 20 ÷ 30 min, gdy reakcja samoczynnie dobiegnie do końca, należy odpędzić powstały amoniak ogrzewając stopniowo zawartość kolby. Destylację amoniaku prowadzić co najmniej przez 45 min do odpędzenia około $^2/_3$ zawartości kolby. Dalej postępować jak w 2.1.1.4.

Zawartość azotanu sodowego (X_7) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_7 = \frac{(V - V_1) \cdot 0{,}017002 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 100} = \frac{(V - V_1) \cdot 4{,}2505}{m} \quad (7)$$

w którym:

0,017002 — ilość azotanu sodowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego, g,

pozostałe symbole podanych wielkości jak we wzorze (1).

Zawartość azotanu potasowego (X_8) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_8 = \frac{(V - V_1) \cdot 0{,}02022 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 100} = \frac{(V - V_1) \cdot 5{,}055}{m} \quad (8)$$

w którym:

0,02022 — ilość azotanu potasowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego, g,

pozostałe symbole podanych wielkości jak we wzorze (1).

2.4.1.5. Wynik. Za wynik oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań różniących się najwyżej o 0,2%.

2.5. Analiza roztworu zawierającego azotan sodowy i chlorek amonowy

2.5.1. Zasada metody polega na oznaczaniu zawartości chlorku amonowego wg 2.1.2, a następnie oznaczaniu zawartości azotanu sodowego wg 2.4.1.

2.5.2. Oznaczanie zawartości chlorku amonowego — wg 2.1.2.

Zawartość chlorku amonowego (X_9) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_9 = \frac{V_2 \cdot 0{,}0107 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} = \frac{V_2 \cdot 10{,}7}{m} \quad (9)$$

w którym:

0,0107 — ilość chlorku amonowego odpowiadająca 1 cm³, ściśle 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego, g,

pozostałe symbole podanych wielkości jak we wzorze (1).

W razie postępowania wg 2.3.3.3 zawartość chlorku amonowego (X_{10}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{10} = \frac{V_3 \cdot 0{,}00535 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} = \frac{V_3 \cdot 5{,}35}{m} \quad (10)$$

w którym:

0,00535 — ilość chlorku amonowego odpowiadadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu azotanu srebra, g,

pozostałe symbole podanych wielkości jak we wzorze (1).

2.5.3. Oznaczanie zawartości azotanu sodowego — wg 2.4.1.

2.6. Analiza roztworu zawierającego azotan amonowy, chlorek sodowy i chlorek amonowy

2.6.1. Zasada metody polega na:

a) wykonaniu oznaczania zawartości azotanu amonowego wg 2.1.2,

b) wykonaniu oznaczania zawartości chlorku amonowego wg 2.1.2, i postępowaniu wg 2.4.1,

c) wykonaniu oznaczania zawartości chlorku sodowego wg 2.3.3,

d) obliczeniu zawartości chlorku amonowego z wyników oznaczań wg 2.1.2 i 2.4.1,

e) obliczeniu zawartości chlorku sodowego w wyniku oznaczania wg 2.3.3 i obliczonej zawartości chlorku amonowego wg d).

2.6.2. Oznaczanie zawartości azotanu amonowego — wg 2.4.1 po uprzednim oznaczaniu ogólnej zawartości jonów amonowych wg 2.1.2. Następnie oznaczyć zawartość jonów amonowych powstałych z jonów azotanowych. Na tej podstawie, uwzględniając objętość ściśle 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania przy oznaczaniu wg 2.4.1, obliczyć zawartość azotanu amonowego w procentach wg wzoru

$$X_{11} = \frac{V - (V_1 + 4V_4) \cdot 0{,}01601 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 100} = \frac{V - (V_1 + 4V_4) \cdot 4{,}0025}{m} \quad (11)$$

w którym:

V_4 — objętość ściśle 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania wg 2.1.2 cm³,

pozostałe symbole podanych wielkości jak we wzorze (1).

2.6.3. Oznaczanie zawartości chlorku amonowego wykonać jednocześnie z oznaczaniem wg 2.6.2.

Zawartość chlorku amonowego (X_{12}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{12} = \frac{(V - V_1) \cdot 0{,}0107 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 100} - 2X_{11} \cdot 0{,}668 = \frac{(V - V_1) \cdot 2{,}675}{m} - 1{,}336\, X_{11} \quad (12)$$

w którym:

0,668 — stosunek masy cząsteczkowej chlorku amonowego do masy cząsteczkowej azotanu amonowego,

pozostałe symbole podanych wielkości jak we wzorze (1) i (9).

2.6.4. Oznaczanie zawartości chlorku sodowego — wg 2.3.3.

Zawartość chlorku sodowego (X_{13}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{13} = 1{,}648 \frac{V \cdot 0{,}003546 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} - 0{,}663 \cdot X_{12} = \frac{V \cdot 5{,}84}{m} - 1{,}09 \cdot X_{12} \quad (13)$$

w którym:

1,648 — stosunek masy cząsteczki chlorku sodowego do masy jonu chlorkowego,

0,003546 — ilość jonu chlorkowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu azotanu srebra, g,

0,663 — stosunek masy jonu chlorkowego do masy cząsteczki chlorku amonowego,

X_{12} — zawartość chlorku amonowego obliczona wg wzoru (12), %,

pozostałe symbole podanych wielkości jak we wzorze (1).

2.7. Analiza roztworu zawierającego azotan amonowy, azotan sodowy, chlorek sodowy i chlorek amonowy

2.7.1. Zasada metody polega na:

a) wykonaniu oznaczania ogólnej zawartości jonów amonowych wg 2.1.2,

b) wykonaniu oznaczania ogólnej zawartości jonów azotanowych wg 2.4, z uwzględnieniem postępowania wg 2.1.2,

c) wykonaniu oznaczania ogólnej zawartości jonów chlorkowych wg 2.3.3,

d) obliczeniu ogólnej zawartości jonów amonowych z wyniku oznaczania wg 2.1.2,

e) obliczaniu ogólnej zawartości jonów azotanowych z wyniku oznaczania wg 2.4,

f) obliczaniu ogólnej zawartości jonów chlorkowych z wyniku oznaczania wg 2.3.3.

2.7.2. Oznaczanie ogólnej zawartości jonów amonowych — wg 2.1.2. Ogólną zawartość jonów amonowych (X_{14}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{14} = \frac{V_2 \cdot 0{,}003608 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} = \frac{V_2 \cdot 3{,}608}{m} \quad (14)$$

w którym:

0,003608 — ilość jonu amonowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego, g,

pozostałe symbole podanych wielkości jak we wzorze (1).

2.7.3. Oznaczanie ogólnej zawartości jonów azotanowych — wg 2.4, z uwzględnieniem postępowania wg 2.1.2.

Ogólną zawartość jonów azotanowych (X_{15}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{15} = \frac{V - (V_1 + 4V_4) \cdot 0{,}012402 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 100} = \frac{V - (V_1 + 4V_4) \cdot 3{,}1005}{m} \quad (15)$$

w którym:

0,012402 — ilość jonów azotanowych odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego, g,

V_4 — objętość ściśle 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania wg 2.1.2, cm³,

pozostałe symbole podanych wielkości jak we wzorze (1).

2.7.4. Oznaczanie ogólnej zawartości jonów chlorkowych — wg 2.3.3.

Ogólną zawartość jonów chlorkowych (X_{16}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{16} = \frac{V_3 \cdot 0{,}003546 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} = \frac{V_3 \cdot 3{,}546}{m} \quad (16)$$

w którym:

0,003546 — ilość jonu chlorkowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu azotanu srebra, g,

pozostałe symbole podanych wielkości jak we wzorze (5).

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Zakłady Tworzyw Sztucznych NITRON-ERG w Krupskim Młynie.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-69/6091-32

a) jako podstawową metodę oznaczania zawartości azotanu amonowego przyjęto metodę formalinową,

b) zmieniono metodę oznaczania azotanu sodowego,

c) wprowadzono oznaczenia na podstawie ГОСТ 14839.0 — ГОСТ 14839.19-69.

3. Normy związane

BN-67/6091-24 Materiały wybuchowe górnicze. Oznaczanie ogólnej zawartości składników nierozpuszczalnych w benzenie lub chloroformie i w wodzie

4. Normy zagraniczne

ZSRR ГОСТ 14839.0 — ГОСТ 14839.19—69 Правила приемки и отбора проб. Методы испытаний

5. Autor projektu normy — mgr Szczepan Gruszka z Zakładów Tworzyw Sztucznych NITRON-ERG w Krupskim Młynie.