

| | | |
|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO | NORMA BRANŻOWA | BN-77 6191-18 |
| | Odczynniki Chlorek manganawy | W |
| | | Grupa katalogowa X 51 |

1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest chlorek manganawy stosowany jako odczynnik chemiczny.

Chlorek manganawy ma:

- a) wzór ogólny $MnCl_2 \cdot 4H_2O$,
b) masę cząsteczkową 197,92.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości głównego składnika i zanieczyszczeń, ustala się dwa gatunki chlorku manganawego, oznaczone:

- cz. d. a. - czysty do analizy,
cz. - czysty.

2.2. Przykład oznaczenia chlorku manganawego czystego do analizy:

CHLOREK MANGANAWY cz. d. a. BN-77/6191-18

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Chlorek manganawy powinien mieć postać białoróżowych kryształów, rozpyłujących się na powietrzu, łatwo rozpuszczalnych w wodzie i alkoholu.

3.2. Wymagania chemiczne - wg tabl. 1.

Tablica 1

| Wymagania | Gatunki | |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|-------|
| | cz. d. a. | cz. |
| a) Chlorku manganawego ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$), %, nie mniej niż | 99,0 | 98,0 |
| b) Substancji nierozpuszczalnych w wodzie, %, nie więcej niż | 0,005 | 0,01 |
| c) Siarczanów (SO_4^{2-}), %, nie więcej niż | 0,005 | 0,02 |
| d) Metali ciężkich (Pb^{2+}), %, nie więcej niż | 0,0005 | 0,002 |
| e) Żelaza (Fe^{3+}), %, nie więcej niż | 0,0005 | 0,002 |

cd. tabl. 1

| Wymagania | Gatunki | |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------|
| | cz. d. a. | cz. |
| f) Substancji redukujących $KMnO_4$ (jako O_2), %, nie więcej niż | 0,0005 | 0,001 |
| g) Odczyn 5-procentowego roztworu wodnego pH | 4,0 ± 6,0 | nie normalizuje się |
| h) Suma sodu, potasu, wapnia (Na, K, Ca), %, nie więcej niż | 0,075 | 0,2 |
| i) Cynku (Zn^{2+}), nie więcej niż | 0,01 | 0,02 |
| j) Niklu (Ni^{2+}), %, nie więcej niż | 0,02 | nie normalizuje się |

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

Chlorek manganawy należy pakować, przechowywać i transportować zgodnie z PN-70/C-80001.

Rodzaj opakowania: stoiki, ze szkła oranżowego z doszlifowanymi korkami, zamykane nakrętkami z tworzywa sztucznego z podkładką polietylenową.

Masa opakowań netto: 250 g, 500 g, 1000 g.

Na życzenie odbiorców dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania, jeżeli przeprowadzone próby wykażą, że zabezpiecza ono produkt w sposób nie gorszy niż ww. opakowania i ma wymiary zgodne z zasadami systemu wymiarowego opakowań.

5. BADANIA5.1. Rodzaje badań

- a) oznaczanie zawartości chlorku manganawego (3.2a),
b) oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie (3.2b),
c) oznaczanie zawartości siarczanów (3.2c),
d) oznaczanie zawartości metali ciężkich (3.2d),
e) oznaczanie zawartości żelaza (3.2e),
f) oznaczanie zawartości substancji redukujących $KMnO_4$ (3.2f),

Zgłoszona przez Polskie Odczynniki Chemiczne
Ustanowiona przez Dyrektora Przedsiębiorstwa Przemysłowo-Handlowego Polskie Odczynniki Chemiczne
dnia 5 kwietnia 1977 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 stycznia 1978 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 18/1977 poz. 60)

g) oznaczanie odczynu 5-procentowego roztworu wodnego (3,2g),

h) oznaczanie zawartości sodu, potasu i wapnia (3,2h),

i) oznaczanie zawartości cynku (3,2i),

j) oznaczanie zawartości niklu (3,2j).

5.2. Pobieranie próbek. Próbki odczynnika cz. d. a. pobierać zgodnie z PN-70/C-80047. Przy pobieraniu średniej próbki laboratoryjnej odczynnika w gatunku cz. należy stosować wytyczne wg PN-67/C-04500, przyjmując:

- wielkość partii – 500 kg,
- wielkość próbki pierwotnej – 100 g,
- liczbę próbek jednostkowych – wg tabl. 2.

Tablica 2

| Liczba opakowań jednostkowych w partii sztuk | Liczba próbek jednostkowych sztuk |
|----------------------------------------------|-----------------------------------|
| do 15 | 5 |
| 16 ÷ 25 | 7 |
| 26 ÷ 63 | 8 |
| 64 ÷ 160 | 9 |
| ponad 161 | 10 |

d) wielkość średniej próbki laboratoryjnej – 500 g.

5.3. Opis badań

5.3.1. Oznaczanie zawartości chlorku manganawego ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)

5.3.1.1. Odczynniki i roztwory

- Wersenian dwusodowy cz. d. a. 0,05M roztwór, przygotowany wg PN-68/C-04950.
- Chlorowodorek hydroksyloaminy 10-procentowy roztwór.
- Roztwór buforowy amonowy 1 o pH = 10, przygotowany wg PN-68/C-04950 p. 2, 4.
- Czerń eriochromowa T, mieszanina wskaźnika przygotowana wg PN-68/C-04950 p. 2, 4j).

5.3.1.2. Wykonanie oznaczenia. 0,3000 g badanego chlorku manganawego rozpuścić w kolbie stożkowej w 100 cm³ wody, dodać 5 cm³ roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 5 cm³ roztworu buforu amonowego, 0,1 g mieszaniny wskaźnikowej czerni eriochromowej T i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia z czerwono-fioletowego na niebieskie.

Zawartość chlorku manganawego (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{V \cdot 0,009895 \cdot 100}{m_1} \quad (1)$$

w którym:

V – ilość cm³ ściśle 0,05M roztworu wersenianu dwusodowego użyta do miareczkowania, cm³,

m_1 – odważka badanego chlorku manganawego, g,

0,009895 – ilość chlorku manganawego odpowiadająca 1 cm³

ściśle 0,05M roztworu wersenianu dwusodowego, g.

5.3.2. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie. 50,00 g badanego chlorku manganawego rozpuścić w 500 cm³ wody i wykonać oznaczenie wg PN-54/C-04517.

Zawartość substancji nierozpuszczalnej w wodzie (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{a \cdot 100}{50} \quad (2)$$

w którym a – masa wysuszonej pozostałości, g.

5.3.3. Oznaczanie zawartości siarczanów (SO_4^{2-})

5.3.3.1. Odczynniki i roztwory – wg PN-68/C-04519 p. 2, 3.

5.3.3.2. Wykonanie oznaczenia. 2,00 g badanego chlorku manganawego dla odczynnika cz. d. a. lub 1,00 g dla odczynnika cz. rozpuścić w 15 cm³ wody i wykonać oznaczenie wg PN-68/C-04519 p. 2, 4, 3. Sposób A.

Badany chlorek manganawy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe po 15 min zmętnienie roztworu badanego nie będzie intensywniejsze od zmętnienia roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie i zawierającego w tej samej objętości:

dla odczynnika cz. d. a. – 0,10 mg SO_4^{2-} ,

dla odczynnika cz. – 0,2 mg SO_4^{2-} ,

te same ilości odczynników.

5.3.4. Oznaczanie zawartości metali ciężkich (Pb^{2+})

5.3.4.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas octowy lodowaty cz. d. a.
- Woda siarkowodorowa świeżo przygotowana.
- Roztwór wzorcowy zawierający Zn^{2+} przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony 10+990. 1 cm³ rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg Zn^{2+} .
- Roztwór wzorcowy zawierający Pb^{2+} , przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony 10+990. 1 cm³ rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg Pb^{2+} .

e) Roztwór chlorku manganawego nie zawierający metali ciężkich, przygotowany w następujący sposób: 15,00 g badanego preparatu rozpuścić w 30 cm³ wody, dodać 1,5 cm³ kwasu octowego, rozcieńczyć wodą do objętości 35 cm³, dodać 10 cm³ wody siarkowodorowej, wymieszać, pozostawić do odstania na 18 ÷ 20 godz, a następnie roztwór przefiltrować.

5.3.4.2. Wykonanie oznaczenia. 5,00 g badanego chlorku manganawego rozpuścić w 15 cm³ wody, dodać 0,5 cm³ kwasu octowego i 10 cm³ wody siarkowodorowej.

Badany chlorek manganawy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe zabarwienie roztworu badanego po upływie 10 min nie będzie intensywniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie i

zawierającego: 15 cm³ roztworu chlorku manganawego nie-zawierającego metali ciężkich, roztwór zawierający jony cynku w ilości odpowiadającej faktycznej zawartości cynku, oznaczonej wg 5.3.9, w przeliczeniu na 5,00 g badanego preparatu, 0,5 cm³ kwasu octowego, 10 cm³ wody siarkowodorowej oraz:

dla odczynnika cz. d. a. - 0,025 mg Pb²⁺,

dla odczynnika cz. - 0,1 mg Pb²⁺

5.3.5. Oznaczenie zawartości żelaza (Fe³⁺)

5.3.5.1. Odczynniki i roztwory, aparatura, przyrządy i materiały

- a) Odczynniki i roztwory - wg PN-75/C-04521/02 p. 4.
b) Aparatura, przyrządy i materiały - wg PN-75/C-04521/02 p. 3.

5.3.5.2. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Przygotować roztwory wzorcowe zawierające w 50 cm³: 0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 i 0,05 mg Fe³⁺.

Każdy z tych roztworów umieścić w zlewce poj. 250 cm³. Do roztworów dodać 0,2 cm³ roztworu kwasu solnego, 5 cm³ roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy.

Po 3 min dodać roztworu amoniaku do uzyskania pH około 4 (wobec papierka uniwersalnego), 10 cm³ roztworu kwasu cytrynowego, 5 cm³ roztworu 2,2'-dwupirydylu.

Następnie przenieść ilościowo roztwory do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić objętość wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

Po 30 min przelać roztwór do kuwety i mierzyć absorbancję przy długości fali 522 nm.

Z otrzymanych wyników sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych wartości absorbancji, a na osi odciętych zawartości żelaza w miligramach.

Jako odnośnik stosować roztwór 2,2'-dwupirydylu.

5.3.5.3. Wykonanie oznaczenia. 2,00 g badanego chlorku manganawego umieścić w zlewce pojemności 250 cm³ i rozpuścić w 25 cm³ wody i 2 cm³ kwasu solnego. Dalej wykonać oznaczenie wg PN-75/C-04521/02 p. 7.

Po 30 min zmierzyć absorbancję roztworu badanego w stosunku do roztworu kontrolnego w kuwetach o grubości warstwy pochłaniającej 1 cm, przy długości fali 522 nm. Z otrzymanych danych posługując się krzywą wzorcową, odczytać zawartość żelaza w miligramach.

Zawartość żelaza (X₃) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{a_1 \cdot 100}{m_2 \cdot 1000} = \frac{a_1}{m_2 \cdot 10} \quad (3)$$

w którym:

a₁ - zawartość żelaza odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

m₂ - odważka badanego odczynnika, g.

5.3.6. Oznaczenie substancji redukujących KMnO₄ (jako O₂)

5.3.6.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas siarkowy cz. d. a. (1,84), nie zawierający substancji redukujących.
b) Kwas fosforowy cz. d. a. (1,7), nie zawierający substancji redukujących.
c) Nadmanganian potasowy cz. d. a. 0,1N roztwór.

5.3.6.2. Wykonanie oznaczenia. 16,00 g badanego chlorku manganawego rozpuścić w 200 cm³ przegotowanej i ostudzonej wody, dodać 3 cm³ kwasu siarkowego i 3 cm³ kwasu fosforowego i miareczkować roztworem nadmanganianu potasowego.

Równocześnie miareczkować ślepą próbę zawierającą te same ilości odczynników.

Zawartość substancji redukujących KMnO₄ w przeliczeniu na O₂ (X₄) obliczyć wg wzoru

$$X_4 = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0008 \cdot 100}{m_3} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,08}{m_3} \quad (4)$$

w którym:

V₁ - ilość cm³ 0,1N roztworu nadmanganianu potasowego zużyta do miareczkowania ślepej próby,

V₂ - ilość cm³ ściśle 0,1N roztworu nadmanganianu potasowego zużyta do miareczkowania badanej próbki,

m₃ - odważka badanego chlorku manganawego, g,
0,0008 - mnożnik przeliczeniowy zawartości substancji redukujących (jako O₂).

5.3.7. Oznaczenie odczynu 5-procentowego roztworu wodnego chlorku manganawego wykonać za pomocą pehametru w temperaturze 20°C.

5.3.8. Oznaczenie zawartości sodu, potasu i wapnia (Na, K, Ca)

5.3.8.1. Aparatura

- a) Zestaw do elektrolizy na katodzie rtęciowej.
b) Elektrolizer laboratoryjny z amperomierzem o wskaźnikach działki 0,05 A.
c) Fotometr płomieniowy firmy Zeiss wraz z kompletnym wyposażeniem.

5.3.8.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas siarkowy cz. d. a. (1,84).
b) Woda amoniakalna cz. d. a. (0,91).
c) Chlorowodorek hydroksyloaminy cz. d. a.
d) Rtęć metaliczna cz. d. a.
e) Kwas solny cz. d. a. (1,19).

5.3.8.3. Wykonanie oznaczenia. 1,00 g badanego chlorku manganawego umieścić w zlewce pojemności 150 cm³, rozpuścić w 50 cm³ wody destylowanej, dodać 2 cm³ kwasu siarkowego, 1 g chlorowodoru hydroksyloaminy i po dokładnym wymieszaniu dodać powoli kroplami przy ciągłym mieszaniu 12 cm³ wody amoniakalnej, rozcieńczyć roztwór do objętości 80 cm³ i przenieść ilościowo do zlewki pojemności 150 cm³, na dnie której znajduje się rtęć.

Połączyć obwód prądu, włączyć elektrolizer do sieci. Jedna elektroda (katoda) połączona z zaciskami elektrolizera oznaczonymi znakiem minus (-) powinna stykać się z rtęcią, druga elektroda (anoda) połączona z zaciskami elektrolizera oznaczonymi znakiem plus (+) powinna być zanurzona w roztworze w odległości około 1,5 cm od powierzchni rtęci.

Elektrody połączyć z zaciskami elektrolizera za pomocą izolowanych drutów miedzianych.

Prowadzić elektrolizę w ciągu 1 godz przy natężeniu prądu (I) obliczonym w amperach wg wzoru

$$I = 0,15 \cdot \pi R^2 \quad (5)$$

w którym:

0,15 - gęstość prądu, A/cm²,
 πR^2 - powierzchnia katody (rtęci), cm².

Podczas elektrolizy należy co pewien czas kontrolować natężenie prądu oraz mieszać pręcikiem szklanym roztwór i rtęć. Po zakończonej elektrolizie roztwór znad rtęci zlać do uprzednio wytrawionej kwasem solnym parownicy kwarcowej pojemności 100 cm³, zlewkę i powierzchnię rtęci przemyć wodą, którą należy dołączyć do roztworu po elektrolizie.

Otrzymany roztwór odparować do sucha na łaźni wodnej, a następnie ostrożnie przeparażyć w temperaturze 350°C do całkowitego odpędzenia soli amonowych. Pozostałość w parownicy zadać kilkoma kroplami kwasu solnego stężonego, odparować do sucha, a następnie rozpuścić w 100 cm³ wody destylowanej (1-procentowy roztwór) i wykonać oznaczenie wg PN-68/C-04953 sposobem B, stosując następujące filtry selektywne:

dla sodu Na - 59,

dla potasu K - 77,

dla wapnia Ca - 63.

Zawartość sodu (X_5), potasu (X_6) i wapnia (X_7) obliczyć w procentach w badanym chlorku manganawym ze wzoru

$$X_5 = \frac{a_2 \cdot 100}{m_4} \quad (6)$$

w którym:

a_2 - stężenie sodu odczytane z krzywej wzorcowej, ‰,

m_4 - odważka badanego chlorku manganawego, g (1 g).

Zawartość potasu (X_6) w badanym chlorku manganawym obliczyć w procentach ze wzoru

$$X_6 = \frac{a_3 \cdot 100}{m_4} \quad (7)$$

w którym:

a_3 - stężenie potasu odczytane z krzywej wzorcowej, ‰,

m_4 - odważka badanego chlorku manganawego, g (1 g).

Zawartość wapnia (X_7) w badanym chlorku manganawym obliczyć w procentach ze wzoru

$$X_7 = \frac{a_4 \cdot 100}{m_4} \quad (8)$$

w którym:

a_4 - stężenie wapnia odczytane z krzywej wzorcowej, ‰,

m_4 - odważka badanego chlorku manganawego, g (1 g).

5.3.8.4. Obliczanie sumy zawartości sodu, potasu i wapnia w badanym chlorku manganawym. Zawartość sodu, potasu i wapnia w badanym chlorku manganawym obliczyć w procentach (Y) ze wzoru

$$Y = X_5 + X_6 + X_7 \quad (9)$$

w którym:

X_5 - zawartość sodu obliczona w 5.3.8.3,

X_6 - zawartość potasu obliczona w 5.3.8.3,

X_7 - zawartość wapnia obliczona w 5.3.8.3.

5.3.9. Oznaczenie zawartości cynku (Zn^{2+})

5.3.9.1. Aparatura

a) Spektrofotometr absorpcji atomowej Pye Unicam typ SP90A seria 2 lub inny.

b) Lampa cynkowa z katodą węgkową.

c) Palnik acetylenowy ze szczeliną o długości 10 cm.

5.3.9.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy cz. d. a. (1,15), 0,001N roztwór.

b) Roztwór wzorcowy cynku przygotowany przez rozpuszczenie w 10 cm³ kwasu azotowego (1,15) 1,2446 g ZnO (złota pieczęć) i uzupełnienie wodą w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³ do kreski oraz rozcieńczenie 1+99,0001N kwasem azotowym. Rozcieńczony roztwór wzorcowy zawiera 1·10⁻⁵ g Zn²⁺/cm³.

5.3.9.3. Sporządzenie krzywej wzorcowej. Do pięciu kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ wprowadzić kolejno: 2; 4; 6; 8 i 10 cm³ rozcieńczonego roztworu wzorcowego, uzupełnić objętość roztworów 0,001N kwasem azotowym do kreski i wymieszać.

Otrzymane roztwory wzorcowe zawierają 2·10⁻⁷, 4·10⁻⁷, 6·10⁻⁷, 8·10⁻⁷, 1·10⁻⁶ g Zn²⁺ w 1 cm³.

Postępując zgodnie z instrukcją obsługi spektrofotometru absorpcji atomowej, wprowadzić kolejno do płomienia palnika przygotowane roztwory wzorcowe.

Zmierzyć absorbcję roztworów wzorcowych i wykreślić krzywą zależności absorbcji od stężenia cynku w roztworze.

Przy pracy na spektrofotometrze absorpcji atomowej Pye Unicam SP90A ustalić następujące warunki:

przepływ powietrza 5 l/min,

przepływ acetyleny 1,1 l/min,

długość fali 213,9 nm,

szerokość szczeliny 0,1 mm,

natężenie prądu 8 mA,

wysokość palnika 8 mm.

Wzmocnienie, ekspansję i stałą czasową ustalić na optymalne warunki, zgodnie z instrukcją obsługi spektrofotometru. Przy zastosowaniu innych spektrofotometrów absorpcji atomowej należy ustalić warunki pomiaru zgodnie z instrukcją obsługi danego spektrofotometru.

5.3.9.4. Wykonanie oznaczenia. 1,00 g badanego chlorku manganawego umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³, rozpuścić w wodzie, uzupełnić objętość roztworu wodą do kreski i wymieszać. Otrzymany roztwór wprowadzić do płomienia palnika w warunkach identycznych jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Zmierzyć absorbancję i odczytać z krzywej wzorcowej stężenie cynku w badanym roztworze.

Zawartość cynku (X_B) w badanym chlorku manganawym obliczyć w procentach ze wzoru

$$X_B = \frac{a_5 \cdot 100 \cdot 100}{m_5} \quad (10)$$

w którym:

a_5 - stężenie cynku odczytane z krzywej wzorcowej, g/cm³,
 m_5 - odważka badanego chlorku manganawego, g (1 g).

5.3.10. Oznaczanie zawartości nikiel (Ni^{2+})

5.3.10.1. Odczynniki i roztwory

- Octan sodowy cz. d. a.
- Kwas octowy cz. d. a.
- Woda siarkowodorowa świeżo przygotowana.
- Roztwór wzorcowy zawierający jony Ni^{2+} , przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 10:1000. 1 cm³ rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg Ni^{2+} .

5.3.10.2. Wykonanie oznaczenia. 0,5 g badanego chlorku manganawego cz. d. a. odważonego z dokładnością do 0,01 g rozpuścić w 100 cm³ wody. Do 20 cm³ (0,1 g) tego roztworu pobranego pipetą dodać 2 g octanu sodowego i 10 cm³ wody siarkowodorowej, a po upływie 1 min dodać do roztworu 5 cm³ kwasu octowego i wymieszać.

Badany chlorek manganawy odpowiada wymaganiom normy dla chlorku manganawego cz. d. a., jeżeli ściemnienie powstałe w badanym roztworze nie będzie intensywniejsze niż ściemnienie roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie i zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz: dla odczynnika cz. d. a. - 0,02 mg Ni^{2+} .

5.3.11. Inne metody - oznaczanie zawartości żelaza, metali ciężkich (jako sumy ołowiu, miedzi i srebra) i nikiel metodą spektralną z ściśłym zachowaniem ustalonych norm parametrów oznaczenia

5.3.11.1. Aparatura

- Spektrograf siatkowy dużej dyspersji z możliwością podwójnego przebiegu promieni PGS-2 firmy Zeiss.
- Generator prądu stałego.
- Spektroprojektor.
- Mikrofotometr typu GII firmy Zeissa.
- Waga torsyjna.

5.3.11.2. Materiały pomocnicze i roztwory

- Płyty fotograficzne Agfa Gevaert 34 B 50.

b) Elektrody grafitowe spektralnie czyste produkcji CSRS typu SU 305, SU 316 i SU 202.

c) Wytwózwacz ID-2 przygotowany przez rozpuszczenie w 1000 cm³ wody destylowanej kolejno następujących ilości odczynników: metolu 2 g, hydrochinonu 8 g, siarczynu sodu bezwodnego 75 g lub krystalicznego 150 g, węglanu sodu bezwodnego 36 g lub krystalicznego 88 g, bromku potasu 2 g. Bezpośrednio przed użyciem rozcieńczyć roztwór wodą destylowaną w stosunku 1:2.

d) Utrwalacz przygotowany przez rozpuszczenie w 1000 cm³ wody destylowanej 400 g tiosiarczynu sodowego oraz 25 g pirosiarczynu potasu.

e) Kwas siarkowy cz. d. a. (1,84).

f) Tlenek galu spektr. cz.

5.3.11.3. Przygotowanie badanej próbki. 1,0 g badanego chlorku manganawego umieścić w uprzednio wytrawionej kwasem solnym parownicy kwarcowej, dodać 1 cm³ wody destylowanej i 1 cm³ kwasu siarkowego. Zawartość parownicy odparować powoli do sucha na kuchence elektrycznej pokrytej płytą grafitową.

Suchą masę przepażyć w ciągu 15 min w temperaturze 300°C. Zawartość parownicy przenieść do moździerza agatowego i rozetrzeć w ciągu 5 min, odważyć 160 mg rozrzuconej próbki, dodać 40 mg tlenku galu, całość ucierać w moździerzu agatowym w ciągu 10 min.

5.3.11.4. Wykonanie oznaczenia. Odważyć po 30 mg otrzymanej w 5.3.11.3 mieszaniny i przenieść ilościowo za pomocą szpachelki platynowej do kraterka uprzednio przedpalonych w ciągu 15 s w łuku prądu stałego o natężeniu 6 A elektrod grafitowych SU 305, SU 316.

Ekspozować kolejno na jedną płytę fotograficzną widmo badanej próbki w następujących warunkach:

- łuk prądu stałego o natężeniu 11 A \pm 0,5 A,
- przerwa analityczna 3 mm,
- podwójny przebieg promieni.
- kąt skręcenia siatki α (-5,6),
- szerokość szczeliny spektrografu 0,02 mm.
- oświetlacz trójstopniowy o przepuszczalności 10; 50 i 100%,
- elektroda z kraterkiem (dolna) katoda,
- elektroda z zakończeniem stożkowym (górna) anoda.

Do oznaczania żelaza, nikiel, miedzi i srebra - czas ekspozycji 100 s elektrod SU 316.

Do oznaczania ołowiu - czas ekspozycji 40 s z elektrod SU 305. W celu otrzymania dokładniejszych wyników wykonać po trzy ekspozycje zarówno z elektrod SU 305, jak i z elektrod SU 316.

Naświetloną płytę fotograficzną wywołać w ciągu 4,5 min, utrwalić w ciągu 10 min, wymyć dokładnie wodą i wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza.

W otrzymanych widmach badanej próbki zmierzyć zaczerzenie linii analitycznych oraz tła obok linii analitycznych przy podanej przepuszczalności filtra – wg tabl. 3.

Tablica 3

| Długość linii analitycznej w Å | Odległość tła linii mm | Przepuszczalność filtra % |
|--------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Pb 2833,06 | 0,1 w kierunku fal długich | 100 |
| Fe 3020,43 | 0,04 w kierunku fal krótkich | 100 |
| Ni 3003,62 | 0,05 w kierunku fal krótkich | 100 |
| Cu 3273,96 | 0,1 w kierunku fal długich | 50 |
| Ag 3382,89 | 0,1 w kierunku fal długich | 50 |

Wykreślić krzywą zaczerzenia emulsji fotograficznej metodą filtra trójstopniowego w układzie PL/Ig I, stosując linię żelaza Fe 2831,56 PL – zaczerzenie linii żelaza 2831,56 mierzone przy przepuszczalności filtra 10, 50, 100%. Ig I – logarytm z przepuszczalności filtra.

Z otrzymanej krzywej zaczerzenia emulsji fotograficznej odczytać odpowiednie logarytmy intensywności dla zmierzonych zaczerzeń poszczególnych linii analitycznych oznaczanych pierwiastków oraz odpowiednie logarytmy intensywności tła obok linii analitycznych. Odczytać z tablic logarytmicznych odpowiednie cologarytmy.

5.3.11.5. Obliczenie zawartości ołowiu (X_1) miedzi (X_2) srebra (X_3), żelaza (X_4) niklu (X_5) w procentach w badanym chlorku manganawym – wg wzoru

$$X = \left(\frac{I_L + T}{I_T} - 1 \right) \cdot K \quad (11)$$

w którym:

$I_L + T$ – intensywność linii i tła dla poszczególnych oznaczanych pierwiastków; jest to cologarytm wartości odczytanej z krzywej zaczerzenia płyty fotograficznej dla zmierzonego w 5.3.11.4 zaczerzenia linii analitycznych,

I_T – intensywność tła obok linii analitycznej,

K – współczynnik obliczony wg Harveya i wynoszący dla:

preparatu cz. d. a.

Fe $1,1 \cdot 10^{-4}$

Pb $1,16 \cdot 10^{-4}$

Ni $7,7 \cdot 10^{-4}$

Cu $1,76 \cdot 10^{-5}$

Ag $2,5 \cdot 10^{-5}$

preparatu cz.

Fe $2,7 \cdot 10^{-4}$

Pb $2,3 \cdot 10^{-4}$

Cu $2,5 \cdot 10^{-5}$

Ag $3,7 \cdot 10^{-5}$

5.3.11.6. Obliczanie sumy metali ciężkich (Cu, Pb, Ag) w badanym chlorku manganawym. Zawartość metali ciężkich w badanym chlorku manganawym obliczyć w procentach (Y) ze wzoru

$$Y = X_1 + X_2 + X_3 \quad (12)$$

w którym:

X_1 – zawartość ołowiu obliczona w 5.3.11.5,

X_2 – zawartość miedzi obliczona w 5.3.11.5,

X_3 – zawartość srebra obliczona w 5.3.11.5.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę – Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe Polskie Odczynniki Chemiczne.

2. Istotne zmiany w stosunku do ZN-61/MPCh/N-944. Niższa norma zastępuje ZN-61/MPCh/N-944, w stosunku do której wprowadzono następujące istotne zmiany:

a) zmieniono metody oznaczania zawartości manganu, żelaza i cynku,

b) wprowadzono oznaczanie zawartości cynku metodą absorpcji atomowej,

c) wprowadzono fotometryczne oznaczanie sumy sodu, potasu i wapnia zamiast metali alkalicznych.

3. Normy związane

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

PN-54/C-04517 Chemiczne badania i próby. Oznaczenie substancji nierozpuszczalnych w wodzie w produktach chemicznych

PN-68/C-04519 Analiza chemiczna. Oznaczenie małych zawartości siarczanów w bezbarwnych roztworach metodą turbidymetryczną

PN-75/C-04521/02 Analiza chemiczna. Oznaczenie małych zawartości żelaza kolorymetryczną metodą z 2,2'-dwi-pirydylem

PN-68/C-04950 Analiza chemiczna. Kompleksometryczne metody oznaczania zawartości substancji podstawowej

PN-68/C-04953 Analiza chemiczna. Płomieniowo-fotometryczna metoda oznaczania małych zawartości sodu, potasu, wapnia i strontu

PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów do kolorimetrii i nefelometrii

PN-70/C-80001 Odczynniki. Pakowanie, przechowywanie i transport

PN-70/C-80047 Odczynniki. Wytyczne pobierania próbek i przygotowania średniej próbki laboratoryjnej

4. Zalecenia międzynarodowe

RWPG PC 4281-73 Реактивы. Марганец хлористый – норма zgodna.