

MATERIAŁY BUDOWLANE MATERIAŁY WIĄŻĄCE	NORMA BRANŻOWA	BN-83 <hr/> 6731-15
	Cement Kontrola międzyoperacyjna Metody analizy chemicznej surowców	
	Zamiast: BN-72/6731-15	
Grupa katalogowa 0719		

1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest kontrola międzyoperacyjna dotycząca analizy chemicznej surowców wapiennych, glino-krzemianowych i surowców korygujących oraz namiarów surowcowych przeznaczonych do produkcji klinkieru portlandzkiego.

2. METODY BADAŃ

2.1. Ogólne warunki wykonywania analizy chemicznej.

Do wszystkich czynności analitycznych, jak również do nstawiania roztworów należy używać wody destylowanej. Stopnie czystości odczynników - wg PN-68/C-01060.

Podane przy nazwie kwasów i wody amoniakalnej wartości (1, 19), (1, 84) itp. oznaczają ich gęstość.

Wyrażenia (1+i), (1+2) itp. określają stosunek objętości stężonego kwasu lub stężonej wody amoniakalnej do objętości wody.

Przez nazwę roztwór należy rozumieć roztwór wodny, przez nazwę sącpek - sącpek ilościowy.

Ważenie należy wykonywać na wadze analitycznej z dokładnością do $\pm 0,0002$ g, jeżeli w treści normy nie podano inaczej. Naczynia laboratoryjne, w ml, mogą być używane

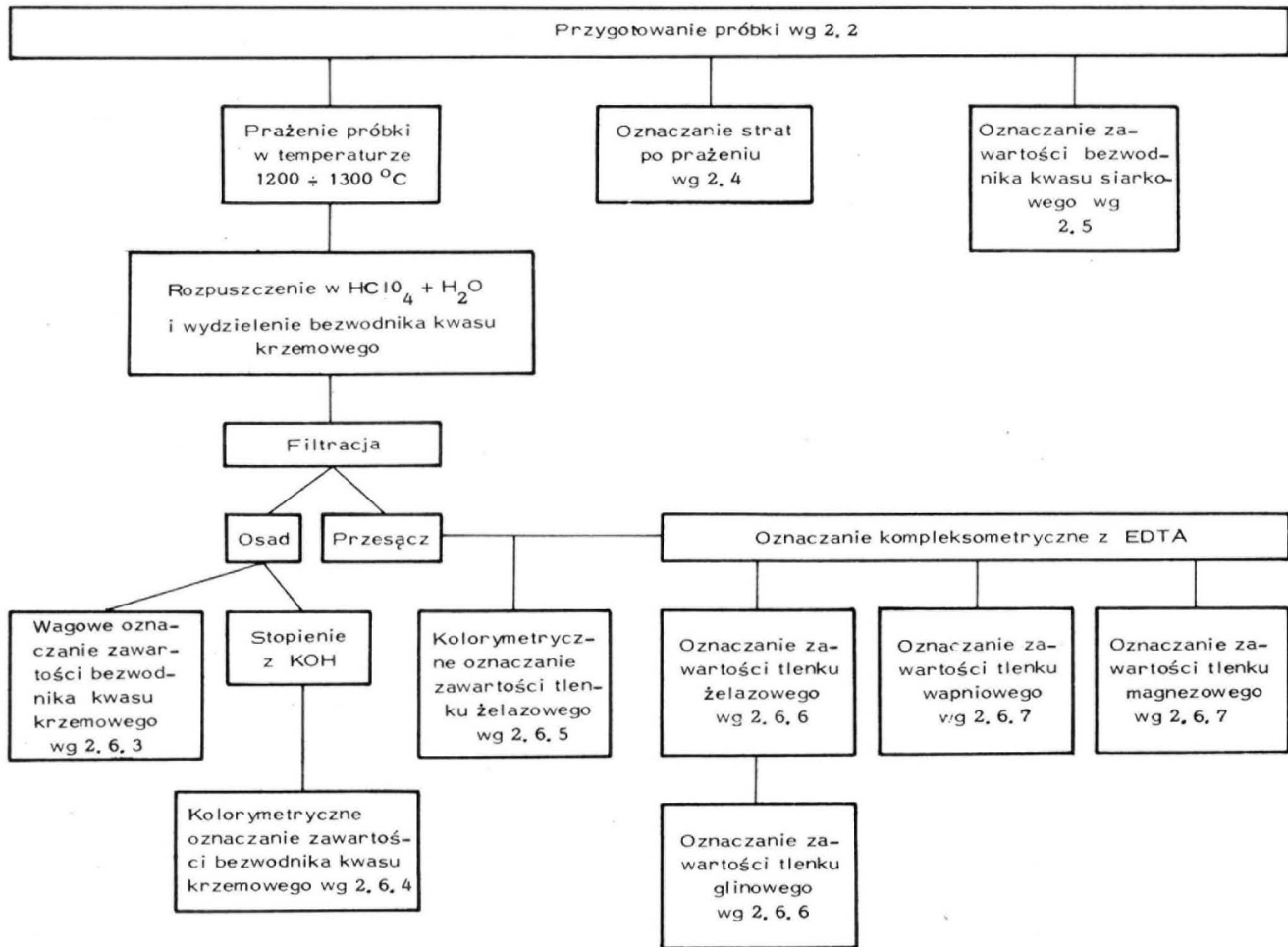
przy badaniach na równi z naczyniami cechowanymi w centymetrach sześciennych (cm^3). Przy przeprowadzaniu analiz metodami kolorymetrycznymi krzywe wzorcowe należy wykreślać w układzie współrzędnych, odkładając na osi odciętych odpowiednie zawartości oznaczanego składnika, w miligramach, a na osi rzędnych mierzone wartości ekstynkcji odpowiednich roztworów wzorcowych.

Wyniki oznaczać analizy należy podawać dla metod wagowych i objętościowych z dokładnością: do pierwszego miejsca po przecinku, dla metod kolorymetrycznych, przy zawartości oznaczanego składnika powyżej 1 procenta - do pierwszego miejsca po przecinku, a przy zawartości oznaczanego składnika poniżej 1 procenta - drugiego miejsca po przecinku.

2.2. Przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej do analizy chemicznej. Średnią próbkę laboratoryjną pobraną i rozdrobnioną wg BN-81/6731-02 należy wysuszyć do stałej masy w temperaturze 105 ± 5 °C. Po wysuszeniu należy przechowywać ją w naczyniu szczelnie zamkniętym.

2.3. Metody analizy chemicznej surowców wapiennych (kamień wapienny, margiel, kreda) - wg schematu przebiegu analizy chemicznej.

Zgłoszona przez Instytut Przemysłu Wiązających Materiałów Budowlanych
 Ustanowiona przez Ministra Budownictwa i Przemysłu Materiałów Budowlanych dnia 3 stycznia 1983 r.
 jako norma obowiązująca od dnia 1 kwietnia 1983 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 4/1983 poz. 6)



2, 4. Oznaczenie strat po prażeniu należy wykonać z próbki przygotowanej wg 2, 2, wg PN-78/B-04301 p. 2, 3.

2, 5. Oznaczenie zawartości bezwodnika kwasu siarkowego należy wykonać z próbki przygotowanej wg 2, 2, wg PN-78/B-04301 p. 2, 5 z tym, że za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń. Dopuszczalna różnica między wynikami nie powinna przekraczać 0,1% wartości bezwzględnej.

2, 6. Oznaczenie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego oraz tlenków: żelazowego, glinowego, wapniowego i magnezowego

2, 6, 1. Odczynniki i roztwory. Kwas nadchlorowy cz.d.a., roztwór 60 ± 72-procentowy.

2, 6, 2. Sposób przygotowania próbki. Z próbki przygotowanej wg 2, 2 należy odważyć 1 g, przenieść do tygla platynowego i wyprażyć w temperaturze 1200 ± 1300 °C w ciągu około 40 min. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej pozostałość po wyprażeniu przenieść do zlewki pojemności 250 cm³ i dodać, w zależności od stężenia, 15 ± 20 cm³ roztworu kwasu nadchlorowego. Zlewkę z zawartością należy ogrzewać do odparowania nadmiaru wody i do uzyskania temperatury, w której z roztworu wydobywają się gęste

pary kwasu nadchlorowego i pozostawić w tej temperaturze przez 5 ± 10 min. Następnie zlewkę z zawartością nieco ochłodzić, dodać około 200 cm³ wrzącej wody, dokładnie wymieszać i sączyć przez miękki sączek, zbierając przesącz do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³. Zlewkę i sączek przemyć małymi porcjami gorącej wody o łącznej ilości około 250 cm³. Ostudzić zawartość kolby do temperatury pokojowej i dopełnić wodą do kreski.

Osad pozostały na sączku służy do oznaczania zawartości bezwodnika kwasu krzemowego, przesącz natomiast do oznaczania zawartości tlenków: żelazowego, glinowego, wapniowego i magnezowego.

2, 6, 3. Oznaczenie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego metodą wagową

2, 6, 3, 1. Zasada oznaczania polega na wydzielaniu kwasu krzemowego przez ogrzewanie z wrzącym monohydratem kwasu nadchlorowego oraz wyprażeniu i zważeniu odsączonego osadu bezwodnika kwasu krzemowego.

2, 6, 3, 2. Wykonanie oznaczania. Osad wraz z sączkiem otrzymany wg 2, 6, 2 przenieść do uprzednio wyprażonego do stałej masy i zważonego tygla porcelanowego lub platynowego, wysuszyć, spopielić i prażyć w temperaturze 1050 ± 1100 °C w ciągu 60 min, ostudzić w ekzykatorze i zwa-

żyć. Od masy zważonego tygla z osadem odjąć masę zważonego pustego tygla.

Otrzymany wynik oznacza masę zawartości bezwodnika kwasu krzemowego.

2.6.3.3. Obliczanie wyników. Zawartość bezwodnika kwasu krzemowego (X) należy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = m \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

m - masa bezwodnika kwasu krzemowego, g.

2.6.3.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń. Dopuszczalna różnica między wynikami nie powinna przekraczać 0,3 % wartości bezwzględnej.

2.6.4. Oznaczanie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego metodą kolorymetryczną

2.6.4.1. Zasada oznaczania polega na przeprowadzeniu krzemionki do roztworu, utworzeniu związku zespolonego z molibdenianem amonowym o żółtym zabarwieniu przy pH około 1,5 i zmierzeniu ekstynkcji roztworu.

2.6.4.2. Aparatura. Spektrofotometr typu Specol.

2.6.4.3. Odczynniki i roztwory

a) Fenoloftaleina, roztwór 0,1-procentowy w alkoholu etylowym.

b) Kwas azotowy cz. d. a., roztwór (1+4) i roztwór około 2N; odmierzyć dokładnie 135 cm³ stężonego kwasu azotowego (1,4) i rozcieńczyć wodą do objętości 1000 cm³.

c) Molibdenian amonowy cz. d. a., roztwór 5-procentowy, sporządzany przed każdym oznaczeniem.

d) Wodorotlenek potasowy cz. d. a., granulki.

e) Wzorcowy roztwór krzemu: odważyć 0,2000 g świeżo wyprażonego w temperaturze 1200 °C i rozartego w moździerzu agatowym dwutlenku krzemowego cz. d. a. Umieścić naważkę w tyglu niklowym, dodać około 2 g wodorotlenku potasowego, odvodnić zawartość tygla na płycie grzejnej i stopić w temperaturze 750 °C w ciągu 10 min. Po ostudzeniu stop wylugować wodą, otrzymany roztwór przesączyć przez średni sączek i przesącz zebrać w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³, przemywając tygiel i sączek kilkakrotnie gorącą wodą. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej przesącz uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Roztwór wzorcowy należy przechowywać w butelkach polietylenowych. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,2 g bezwodnika kwasu krzemowego.

2.6.4.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do siedmiu kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ odmierzyć biuretą: 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30 cm³ wzorcowego roztworu (co odpowiada 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 mg bezwodnika

kwasu krzemowego w 100 cm³ roztworu). Zawartość kolb rozcieńczyć wodą do około 60 cm³, dodać 2 ÷ 3 krople roztworu fenoloftaleiny i energicznie mieszając wkraplać kwas azotowy (1+4), aż do odbarwienia roztworu. Następnie, w dalszym ciągu mieszając dodawać 5 cm³ 2N kwasu azotowego, 10 cm³ roztworu molibdenianu amonowego, dopełnić wodą do kreski, wymieszać i zmierzyć ekstynkcję roztworu przy długości fali 425 nm w ciągu 5 ÷ 7 min od utworzenia kompleksu, stosując jako odnośnik wodę. Na podstawie otrzymanych wartości wykreślić krzywą zależności ekstynkcji od zawartości bezwodnika kwasu krzemowego w mg na 100 cm³ roztworu. Krzywą wzorcową należy sprawdzać przed wykonaniem serii pomiarów.

2.6.4.5. Wykonanie oznaczania. Osad wraz z sączkiem, otrzymany wg 2.6.2, przenieść do tygla niklowego, wysuszyć, spopielić i wyprażyć w temperaturze 750 °C w ciągu 15 ÷ 20 min. Tygiel z zawartością oziębić, dodać około dziesięciokrotną ilość wodorotlenku potasowego i ustawić na 5 ÷ 10 min na proggu pieca nagrzanego do temperatury 750 °C. Następnie tygiel wsunąć do wnętrza pieca, zamknąć drzwiczki i ogrzewać przez 5 min w temperaturze 750 °C. Po wyjęciu i ostudzeniu tygla stop wylugować wodą. Zawartość tygla przenieść do zlewki pojemności 250 cm³, rozcieńczyć wodą i sączyć przez miękki sączek zbierając przesącz do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³. Zlewkę i sączek przemyć kilkakrotnie małymi porcjami wody. Kolbę z zawartością oziębić do temperatury pokojowej, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. W zależności od spodziewanej zawartości bezwodnika kwasu krzemowego pobrać pipetą następujące ilości roztworu: przy zawartości w granicach 1,5 ÷ 15 % bezwodnika kwasu krzemowego pobrać 20 cm³ (co odpowiada 40 mg próbki, a), przy zawartości w granicach 0 ÷ 6 % pobrać 50 cm³ roztworu (co odpowiada 100 mg próbki, a) i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³. Dalej postępować jak w 2.6.4.4. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość bezwodnika kwasu krzemowego (m) w mg na 100 cm³ roztworu.

2.6.4.6. Obliczanie wyników. Zawartość bezwodnika kwasu krzemowego (X_1) należy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{m}{a} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

m - zawartość bezwodnika kwasu krzemowego w 100 cm³ roztworu, odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

a - odważka próbki zużyta do mierzenia ekstynkcji, mg.

2.6.4.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń. Dopuszczalna różnica między wynikami nie powinna przekraczać 0,1 % wartości bezwzględnej przy zawartości bezwodnika kwasu krzemowego do 6 % i 0,3 % przy zawartości bezwodnika kwasu krzemowego w granicach 6 ÷ 15 %.

2.6.5. Oznaczanie zawartości tlenku żelazowego metodą kolorymetryczną

2.6.5.1. Zasada oznaczania polega na wytworzeniu żółtego kompleksu żelaza z kwasem sulfosalicylowym przy pH 8 ± 10 i zmierzeniu ekstynkcji roztworu.

2.6.5.2. Aparatura. Spektrofotometr typu Specol.

2.6.5.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy cz. d. a., (1,4).
- Kwas solny cz. d. a., roztwór (1+10).
- Kwas sulfosalicylowy cz. d. a., roztwór 10-procentowy.
- Woda amoniakalna cz. d. a., roztwór (1+1) i (1+10).
- Wzorcowy roztwór żelaza A zawierający 0,2 g tlenku żelazowego w 1000 cm³ roztworu; odważyć 0,1392 g żelaza metalicznego cz. d. a. i rozpuścić w 100 cm³ kwasu solnego. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.
- Wzorcowy roztwór żelaza B zawierający 0,02 g tlenku żelazowego w 1000 cm³ roztworu; pobrać pipetą 100 cm³ roztworu A i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³, 1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,02 mg tlenku żelazowego.

2.6.5.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do siedmiu kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ odmierzyć biuretą: 0; 5; 10; 25; 30; 50; 60 cm³ wzorcowego roztworu B (co odpowiada 0; 0,10; 0,20; 0,50; 0,60; 1,00; 1,20 mg tlenku żelazowego w 100 cm³ roztworu). Następnie do każdej kolby dodać 3 ÷ 4 krople kwasu azotowego, wymieszać, dodać 10 cm³ kwasu sulfosalicylowego, zobojętnić ostrożnie wodą amoniakalną (1+1), a następnie (1+10), aż do uzyskania czysto żółtego zabarwienia. W razie potrzeby ostudzić roztwory do temperatury pokojowej, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć ekstynkcję roztworu przy długości fali 425 nm po upływie 5 min, stosując jako odnośnik wodę. Na podstawie otrzymanych wartości wykreślić krzywą zależności ekstynkcji do zawartości tlenku żelazowego (m) w mg na 100 cm³ roztworu. Krzywą wzorcową należy sprawdzać przed wykonaniem serii pomiarów.

2.6.5.5. Wykonanie oznaczania. W zależności od spodziewanej zawartości tlenku żelazowego z przesączu przygotowanego wg 2.6.2 pobrać pipetą następujące ilości roztworu: przy zawartości w granicach 0,5 ÷ 3 % tlenku żelazowego pobrać 20 cm³ roztworu (co odpowiada 40 mg próbki \bar{a}), przy zawartości w granicach 0 ÷ 1,2 % tlenku żelazowego pobrać 50 cm³ roztworu (co odpowiada 100 mg próbki \bar{a}), do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³.

Dalej postępować jak w 2.6.5.4. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość tlenku żelazowego (m) w mg na 100 cm³.

2.6.5.6. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku żelazowego (X_2) należy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{m}{a} \cdot 100 \quad (3)$$

w którym:

- m - zawartość tlenku żelazowego w 100 cm³ roztworu, odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
- a - odważka próbki zużyta do mierzenia ekstynkcji, mg.

2.6.5.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń. Dopuszczalna różnica między wynikami nie powinna przekraczać 0,05 % wartości bezwzględnej.

2.6.6. Oznaczanie zawartości tlenku żelazowego i tlenku glinowego metodą kompleksometryczną należy wykonać z przesączu przygotowanego wg 2.6.2, wg PN-78/B-04301 p. 2.8.

2.6.7. Oznaczanie zawartości tlenku wapniowego i magnezowego należy wykonać z przesączu przygotowanego wg 2.6.2, wg PN-78/B-04301 p. 2.9.

2.7. Metody analizy chemicznej surowców glinokrzemianowych (głina, tupek) - wg schematu przebiegu analizy chemicznej na str. 5.

2.8. Oznaczanie strat po prażeniu należy wykonać z próbki przygotowanej wg 2.2, wg PN-78/B-04301 p. 2.3.

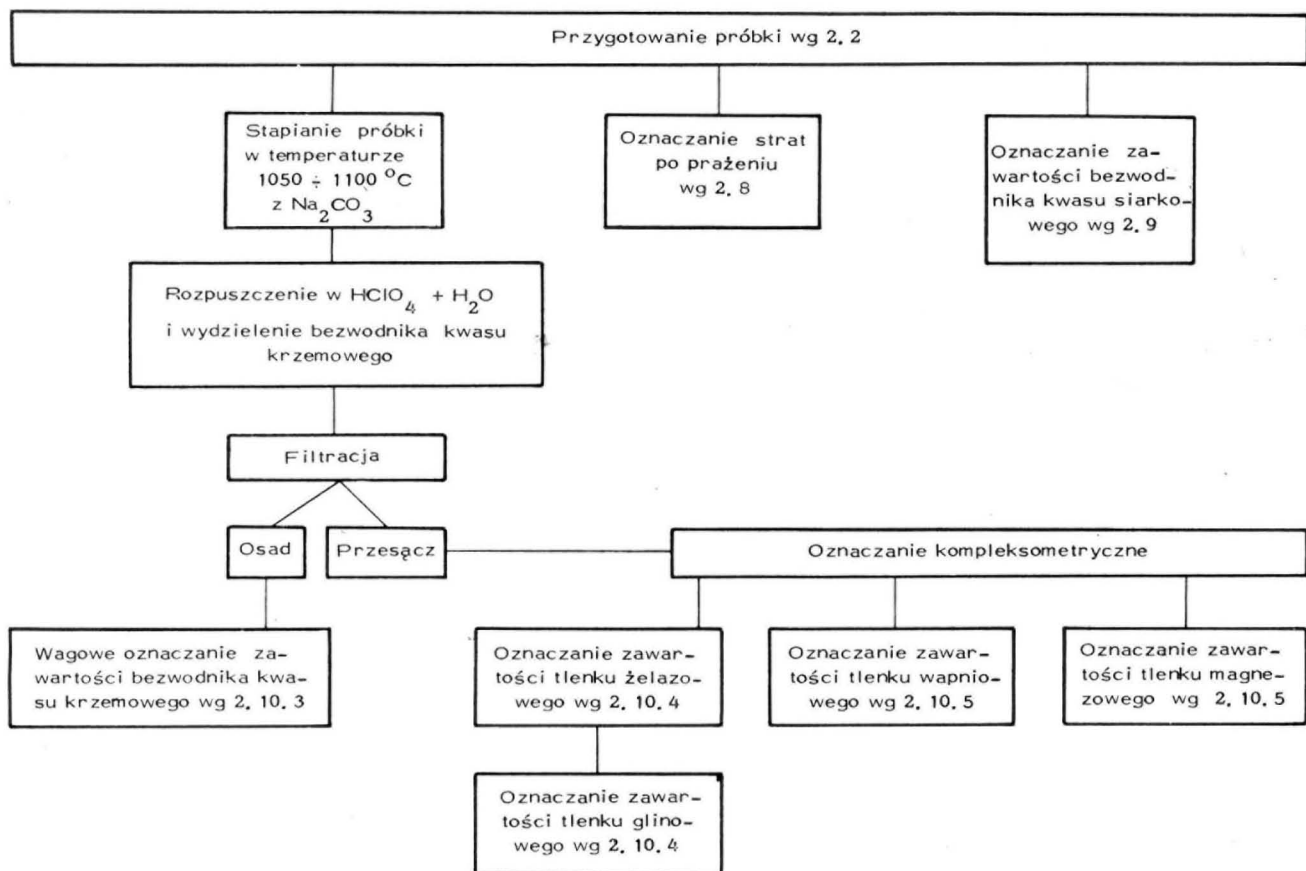
2.9. Oznaczanie zawartości bezwodnika kwasu siarkowego należy wykonać z próbki przygotowanej wg 2.2, wg PN-78/B-04301 p. 2.5.

2.10. Oznaczanie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego oraz tlenków: żelazowego, glinowego, wapniowego i magnezowego

2.10.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas nadchlorowy cz. d. a., roztwór 60 ÷ 72-procentowy.
- Węglan sodowy cz. d. a.

2.10.2. Sposób przygotowania próbki. Z próbki przygotowanej wg 2.2 należy odważyć 1 g, przenieść do tygla platynowego i dodać około 5 g węglanu sodowego. Zawartość tygla wymieszać i stopić w temperaturze 1050 ÷ 1100 °C w ciągu 20 ÷ 30 min, aż do uzyskania jednorodnego ciekłego stopu. Stop należy ochłodzić, przenieść do zlewki pojemności 250 cm³ i ługować najpierw niewielką ilością wody (30 ÷ 40 cm³), a następnie kwasem nadchlorowym w ilości 15 ÷ 20 cm³. Zlewkę z zawartością ogrzewać do odparowania nadmiaru wody i do uzyskania temperatury, w której z roztworu wydobywają się gęste pary kwasu nadchlorowego i pozostawić w tej temperaturze przez 5 ÷ 10 min.



Zlewkę z zawartością oziębić do temperatury pokojowej, dodać około 200 cm³ wrzącej wody, dokładnie wymieszać i odsączyć przez miękki sączek, zbierając przesącz do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³. Zlewkę i sączek z osadem przemyć dokładnie 7 ÷ 10 razy gorącą wodą. Ostudzić zawartość kolby, dołączyć roztwór otrzymany wg 2, 10, 3, 3 i dopełnić wodą do kreski. Osad pozostały na sączku służy do oznaczenia zawartości bezwodnika kwasu krzemowego, przesącz natomiast do oznaczenia zawartości tlenków: żelazowego, glinowego, wapniowego i magnezowego.

2, 10, 3. Oznaczenie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego metodą wagową

2, 10, 3, 1. Zasada oznaczenia polega na wydzieleniu kwasu krzemowego z wrzącym monohydratem kwasu nadchlorowego, wyprażeniu, zważeniu odsączonego osadu bezwodnika kwasu krzemowego, odfluorowodorowaniu, powtórnym wyprażeniu i zważeniu.

2, 10, 3, 2. Odczynniki i roztwory

- Kwas fluorowodorowy cz. d. a., roztwór 40-procentowy.
- Kwas siarkowy cz. d. a., (1,84).
- Kwas solny cz. d. a., roztwór (1+10).
- Pirosiarczan potasowy cz. d. a.

2, 10, 3, 3. Wykonanie oznaczenia. Osad wraz z sączkiem, otrzymany wg 2, 10, 2, przenieść do uprzednio wy-

prażonego do stałej masy tygla plucynowego, wysuszyć, spopielić i prażyć w temperaturze 1050 ± 1100 °C przez 60 min. Po ostudzeniu w eksykatorze zważyć (m). Następnie dodać do tygla 3 ÷ 4 krople kwasu siarkowego i około 10 ÷ 15 cm³ roztworu kwasu fluorowodorowego, odparować do sucha, ponownie dodać 5 cm³ roztworu kwasu fluorowodorowego i ponownie odparować do sucha. Zawartość tygla prażyć w temperaturze 1050 ± 1100 °C przez 30 min i po ostudzeniu w eksykatorze zważyć (m_1). Po zważeniu do tygla dodać 1 ÷ 2 g pirosiarczanu potasowego, tygiel nakryć przykrywką i stopić w temperaturze 800 ± 900 °C w ciągu 5 min, wyługować za pomocą około 100 cm³ gorącego roztworu kwasu solnego (1+10) do zlewki pojemności 250 cm³. Otrzymany roztwór dołączyć do przesącza przygotowanego wg 2, 10, 2.

2, 10, 3, 4. Obliczanie wyników. Zawartość bezwodnika kwasu krzemowego (X_3) należy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = (m - m_1) \cdot 100 \quad (4)$$

w którym:

- m - masa tygla z osadem przed fluorowodorowaniem, g,
 m_1 - masa tygla po fluorowodorowaniu, g.

2, 10, 3, 5. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią ary-

metryczną wyników dwóch oznaczeń. Dopuszczalna różnica między dwoma wynikami nie powinna przekraczać 0,3 % wartości bezwzględnej.

2. 10. 4. Oznaczenie zawartości tlenku żelazowego i glinowego należy wykonać z przesączu wg 2. 10. 2, wg PN-78/B-04301 p. 2, 8.

2. 10. 5. Oznaczenie zawartości tlenku wapniowego i magnezowego należy wykonać z przesączu wg 2. 10. 2, wg PN-78/B-04301 p. 2, 9.

2. 11. Metody analizy chemicznej surowców korygujących i mineralizatorów

2. 11. 1. Analiza chemiczna łupku łęczycyjskiego, łupku Hal-dex, popiołów lotnych - wg 2, 7.

2. 11. 2. Analiza chemiczna żużla wielkopieczowego - wg BN-73/0602-18.

2. 11. 3. Analiza chemiczna żużla pomiedziowego - wg BN-78/0828-08.

2. 11. 4. Analiza chemiczna wypatków pirytowych - wg PN-61/H-04911.

2. 11. 5. Analiza chemiczna rud i koncentratów żelaza - wg PN-73/H-04102, PN-79/H-04104, PN-79/H-04105, PN-79/H-04106.

2. 11. 6. Analiza chemiczna barytu - wg PN-70/C-84087.

2. 11. 7. Analiza chemiczna fluorytu - wg PN-70/H-04132.

2. 11. 8. Analiza chemiczna fluorokrzemianu sodowego - wg PN-76/C-84059.

2. 12. Metody analizy chemicznej wybranych składników w namiarach surowcowych - wg schematu przebiegu analizy chemicznej na str. 7.

2. 13. Oznaczenie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego i tlenku wapniowego

2. 13. 1. Odczynniki i roztwory

a) Kwas nadchlorowy cz. d. a., roztwór 60 ÷ 72-procentowy.

b) Wodorotlenek potasowy cz. d. a., granulki.

2. 13. 2. Sposób przygotowania próbki. Z próbki przygotowanej wg 2, 2 odważyć 0,2000 g do zlewki pojemności 150 cm³, dodać 5 ÷ 10 cm³ kwasu nadchlorowego i ogrzać do uzyskania temperatury, w której z roztworu wydobywają się gęste pary kwasu nadchlorowego i pozostawić w tej temperaturze przez 5 ÷ 10 min. Zlewkę z zawartością ochłodzić, dodać około 100 cm³ wrzącej wody, dokładnie wymieszać i sączyć przez miękki sączonek zbierając przesącz do kolby stożkowej pojemności 500 cm³. Zlewkę i sączonek przemyć małymi porcjami gorącej wody o łącznej ilości około 250 cm³.

Osad pozostały na sączku służy do oznaczania zawartości bezwodnika kwasu krzemowego, przesącz natomiast do oznaczania tlenków wapniowego i magnezowego.

2. 13. 3. Oznaczenie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego metodą wagową - wg 2, 6, 3.

2. 13. 4. Oznaczenie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego metodą kolorymetryczną

2. 13. 4. 1. Zasada oznaczania - wg 2, 6, 4, 1.

2. 13. 4. 2. Aparatura - wg 2, 6, 4, 2.

2. 13. 4. 3. Odczynniki i roztwory - wg 2, 6, 4, 3.

2. 13. 4. 4. Przygotowanie krzywej wzorcowej - wg 2, 6, 4, 4.

2. 13. 4. 5. Wykonanie oznaczania. Osad wraz z sączkiem otrzymany wg 2. 13. 2 przenieść do tygla niklowego, wysuszyć, spopielić i wyprażyć w temperaturze 750 °C w ciągu 15 ÷ 20 min.

Tygiel z zawartością oziębic, dodać około dziesięciokrotną ilość wodorotlenku potasowego i ustawić na 5 ÷ 10 min na progu pieca nagrzanego do temperatury 750 °C. Następnie tygiel wsunąć do wnętrza pieca, zamknąć drzwiczki i ogrzewać przez 5 min w temperaturze 750 °C. Po wyjęciu i ostudzeniu tygla do temperatury pokojowej stop wyługować wodą. Zawartość tygla przenieść do zlewki pojemności 250 cm³ i sączyć przez miękki sączonek, zbierając przesącz do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³. Zlewkę i sączonek przemyć kilkakrotnie małymi porcjami wody. Kolbę z zawartością oziębic do temperatury pokojowej, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Pobrać 50 cm³ roztworu (co odpowiada 40 mg próbki α) i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³. Dalej postępować jak w 2, 6, 4, 4. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość bezwodnika kwasu krzemowego (m) w mg na 100 cm³ roztworu.

2. 13. 4. 6. Obliczanie wyników. Zawartość bezwodnika kwasu krzemowego (X_4) należy obliczyć w procentach wg wzoru

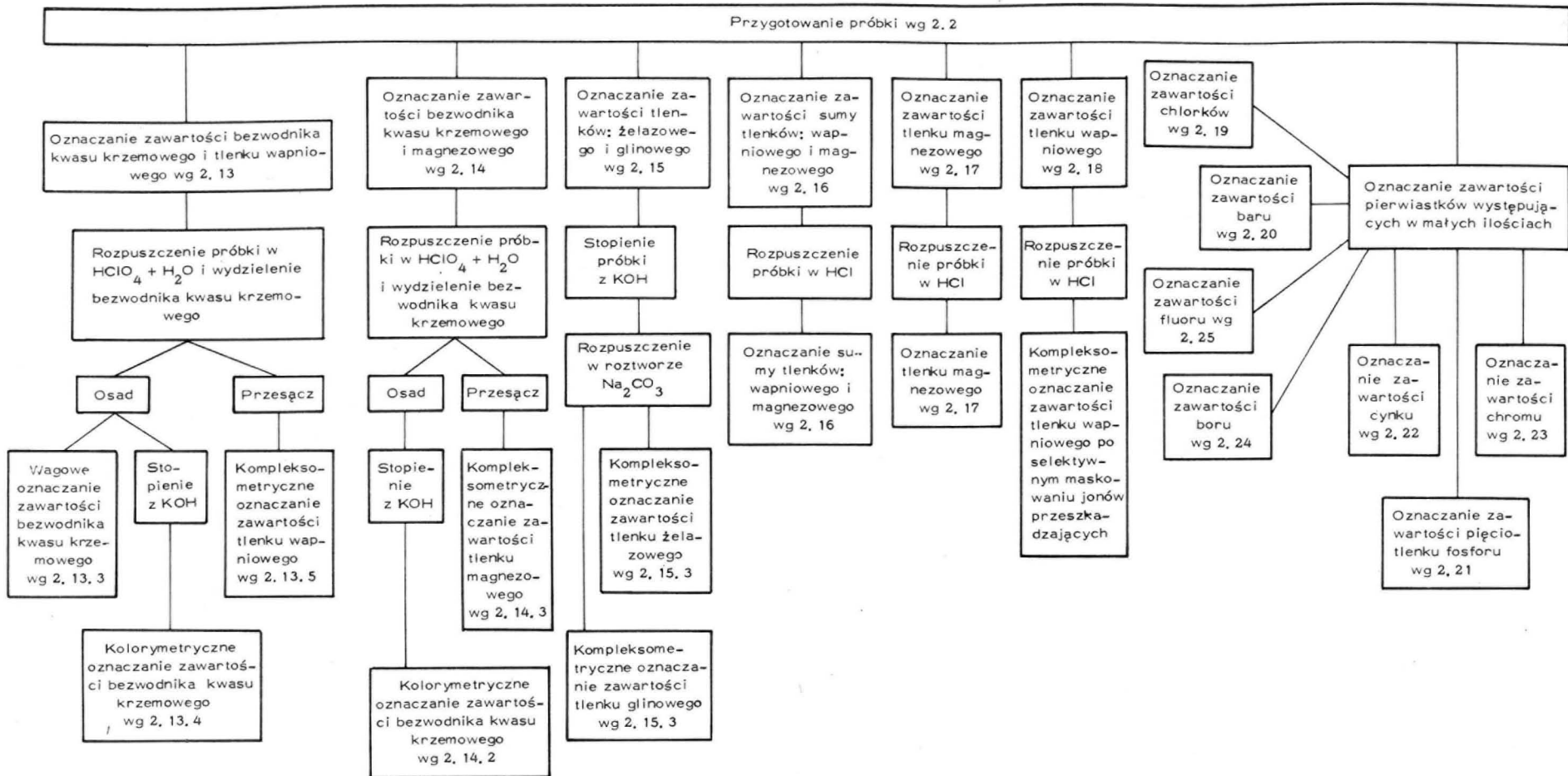
$$X_4 = \frac{m}{a} \cdot 100 \quad (5)$$

w którym:

m - zawartość bezwodnika kwasu krzemowego w 100 cm³ roztworu, odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
 a - odważka próbki zużyta do mierzenia ekstynkcji, mg.

2. 13. 4. 7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń. Dopuszczalna różnica między wynikami nie powinna przekraczać 0,3 % wartości bezwzględnej.

2. 13. 5. Oznaczenie zawartości tlenku wapniowego należy wykonać wg PN-78/B-04301 p. 2, 9 na przesączu przygotowanym wg 2, 13, 2, z tym, że wynik należy podzielić przez dwa.



2. 14. Oznaczanie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego i tlenku magnezowego

2. 14. 1. Sposób przygotowania próbki - wg 2. 13. 2.

2. 14. 2. Oznaczanie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego - wg 2. 6. 3 lub 2. 13. 4.

2. 14. 3. Oznaczanie zawartości tlenku magnezowego należy wykonać wg PN-78/B-04301 p. 2. 9 na przesączu przygotowanym wg 2. 14. 1 z tym, że wynik należy podzielić przez dwa.

2. 15. Oznaczanie zawartości tlenku żelazowego i tlenku glinowego

2. 15. 1. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny cz. d. a., roztwór (1+20).

b) Węglan sodowy bezwodny cz. d. a., roztwór 1-procentowy.

c) Wodorotlenek potasowy cz. d. a., granulki.

2. 15. 2. Sposób przygotowania próbki. W tyglu niklowym odważyć na płycie grzejnej około 2 g wodorotlenku potasowego. Zawartość tygla ostudzić. Odważyć 0,2000 g próbki, umieścić w tyglu i stopić w temperaturze 750 °C w ciągu 5 min. Po wystudzeniu wyługować zawartość tygla roztworem węglanu sodowego w ilości około 100 cm³ do zlewki pojemności 200 cm³. Wytrącony osad sączyć przez średni sączek do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, a przesącz wobec papierka wskaźnikowego zakwasić kwasem solnym do pH około 2. Osad przemywać na sączku roztworem węglanu sodowego (nie przemywać wodą). Przesącz służy do oznaczania zawartości tlenku glinowego. Osad na sączku rozpuścić gorącym roztworem kwasu solnego w ilości około 50 cm³ do kolby stożkowej pojemności 500 cm³ i rozcieńczyć wodą do objętości około 200 ÷ 250 cm³. Roztwór służy do oznaczania zawartości tlenku żelazowego.

2. 15. 3. Oznaczanie zawartości tlenków: żelazowego i glinowego należy wykonać wg PN-78/B-04301 p. 2,8 na próbce przygotowanej wg 2. 15. 2.

2. 16. Oznaczanie zawartości sumy tlenków: wapniowego i magnezowego

2. 16. 1. Zasada oznaczania polega na rozpuszczaniu próbki w gorącym roztworze kwasu solnego i odmiareczkowaniu nadmiaru kwasu solnego mianowanym roztworem wodorotlenku potasowego lub sodowego w obecności fenoloftaleiny.

2. 16. 2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny cz. d. a., roztwór 0,5N.

Faktor należy ustalić wobec metylooranżu stosując węglan sodowy cz. d. a. jako wzorzec.

b) Wodorotlenek potasowy cz. d. a., roztwór 0,5N.

Faktor należy ustalić wobec fenoloftaleiny stosując kwas solny 0,5N przygotowany jw., jako wzorzec.

c) Tymoloftaleina 0,1-procentowy roztwór w alkoholu etylowym.

2. 16. 3. Wykonanie oznaczania. Odważyć 0,700 g próbki do kolby stożkowej pojemności 300 cm³, dodać około 75 cm³ wrzącej wody, a następnie 28 cm³ roztworu kwasu solnego. Zawartość kolby wymieszać, ogrzewać do wrzenia i gotować 3 min. Następnie dodać 3 ÷ 5 kropli fenoloftaleiny i miareczkować gorący roztwór roztworem wodorotlenku potasowego lub sodowego do lekko różowego zabarwienia.

2. 16. 4. Obliczanie wyników. Zawartość sumy tlenków wapniowego i magnezowego (X_5) należy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = (28 K_1 - VK) \cdot 2 \quad (6)$$

w którym:

K_1 - faktor dla roztworu kwasu solnego,

V - ilość zużytego przy miareczkowaniu 0,5 N roztworu wodorotlenku potasowego, cm³,

K - faktor dla roztworu wodorotlenku potasowego.

Dopuszcza się również stosowanie jako odczynnika wodorotlenku sodowego cz. d. a., roztworu 0,25N. W tym przypadku należy odważyć 0,500 g próbki i dodać 25 cm³ roztworu kwasu solnego.

Zawartość sumy tlenków wapniowego i magnezowego (X_5) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = (25 K_1 - VK) \cdot 2,8 \quad (7)$$

w którym:

K_1 - faktor dla roztworu kwasu solnego,

V - ilość zużytego przy miareczkowaniu 0,25N roztworu wodorotlenku sodowego, cm³,

K - faktor dla roztworu wodorotlenku sodowego.

2. 16. 5. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń. Dopuszczalna różnica między wynikami nie powinna przekraczać 0,5 % wartości bezwzględnej.

2. 17. Oznaczanie zawartości tlenku magnezowego

2. 17. 1. Zasada oznaczania - wg 2. 16. 1 z tym, że miareczkować należy w obecności tymoloftaleiny.

2. 17. 2. Odczynniki i roztwory - wg 2. 16. 2.

2. 17. 3. Wykonanie oznaczania. Odważyć 0,700 g próbki do kolby stożkowej pojemności 300 cm³, dodać 28 cm³ kwasu solnego, a następnie 75 cm³ wrzącej wody. Zawartość kolby ogrzewać do wrzenia i gotować przez 3 min. Miareczkować 0,5N roztworem wodorotlenku potasowego wobec tymoloftaleiny do lekko niebieskiego zabarwienia utrzymującego się przez 10 s. Zanotować ilość zużytego roztworu wodorotlenku potasowego (V_1) i dodać 1 ÷ 3 cm³ nad-

miaru dla uzyskania ciemnoniebieskiego zabarwienia roztworu (V_2). Ogrzewać do wrzenia i gotować 3 min, a następnie oziębici do temperatury otoczenia i miareczkować roztworem kwasu solnego do zaniku niebieskiego zabarwienia.

2. 17. 4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu magnezowego (X_6) należy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_6 = [(V_1 + V_2 - V) \cdot K - V_3 K_1] \cdot 1,44 \quad (8)$$

w którym:

V_1 - ilość roztworu wodorotlenku potasowego zużytego przy miareczkowaniu wobec tymoloftaleiny, cm^3 ,

V_2 - ilość dodanego nadmiaru roztworu wodorotlenku potasowego, cm^3 ,

V - ilość roztworu wodorotlenku potasowego, zużytego przy miareczkowaniu wobec fenoloftaleiny wg 2. 16. 2b), cm^3 ,

K - faktor dla roztworu wodorotlenku potasowego,

V_3 - ilość zużytego przy miareczkowaniu roztworu kwasu solnego, cm^3 ,

K_1 - faktor dla roztworu kwasu solnego.

2. 17. 5. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń. Dopuszczalna różnica między wynikami nie powinna przekraczać 0,5 % wartości bezwzględnej.

2. 18. Oznaczanie zawartości tlenu wapniowego

2. 18. 1. Zasada oznaczania polega na miareczkowaniu jonów wapnia roztworem wersenianu dwusodowego wobec kalcesu po uprzednim zamaskowaniu przeszkadzających jonów trójetanołoaminy.

2. 18. 2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny cz. d. a. (1, 19).
- Wersenian dwusodowy cz. d. a., roztwór około 0,04M, przygotowany wg PN-78/B-04301 p. 2. 9. 2 d).
- Trójetanołoamina cz., roztwór (1+1).
- Chlorowodorek hydroksyloaminy.
- Wodorotlenek potasowy lub w wodorotlenek sodowy cz. d. a., roztwór 20-procentowy.
- Kalces, wskaźnik stały w mieszaninie z chlorkiem potasowym lub sodowym w stosunku 1 : 100.

2. 18. 3. Wykonanie oznaczania. Odważyć 0,1 ± 0,05 g mieszaniny surowcowej do zlewki pojemności 100 cm^3 , zwilżyć wodą i dodać 5 ± 10 cm^3 kwasu solnego. Roztwór gotować przez 3 min, a następnie rozcieńczyć wodą do objętości około 50 cm^3 . Zawartość zlewki przenieść do kolby stożkowej pojemności 750 cm^3 i rozcieńczyć do objętości około 250 cm^3 . Dodać około 1 g statego chlorowodoru hydroksy-

loaminy i roztwór wytrząsać do całkowitego rozpuszczenia chlorowodoru. Następnie dodać 8 ± 15 cm^3 roztworu trójetanołoaminy i wytrząsać w ciągu 1 min do wytrącenia kłaczkowatego osadu. W przypadku nie wytrącenia osadu dodać 2 cm^3 roztworu trójetanołoaminy i roztworu wersenianu dwusodowego w ilości mniejszej o kilka cm^3 od przewidzianej do zakończenia miareczkowania, po czym dodać 20 cm^3 roztworu wodorotlenku potasowego lub sodowego, szczyptę kalcesu i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy z czerwonej na czysto niebieską.

2. 18. 4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu wapniowego (X_7) należy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_7 = \frac{V \cdot K_2}{a} \cdot 100 \quad (9)$$

w którym:

V - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania, cm^3 ,

K_2 - miano roztworu wersenianu dwusodowego wyrażone w gramach tlenu wapniowego na 1 cm^3 roztworu, g/cm^3 ,

a - odważka próbki, g.

2. 18. 5. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń. Dopuszczalna różnica między wynikami nie powinna przekraczać 0,6 % wartości bezwzględnej.

2. 19. Oznaczanie zawartości chlorków należy wykonać wg PN-78/B-04301 p. 2. 16 lub PN-74/C-87007. 13.

2. 20. Oznaczanie zawartości baru należy wykonać wg PN-78/B-04301 p. 2. 16.

2. 21. Oznaczanie zawartości pięciotlenku fosforu należy wykonać wg PN-78/B-04301 p. 2. 10.

2. 22. Oznaczanie zawartości cynku należy wykonać wg PN-76/B-04350 p. 2. 20.

2. 23. Oznaczanie zawartości tlenu chromowego

2. 23. 1. Zasada oznaczania polega na stopieniu próbki z nadtlentem sodu, rozpuszczeniu stopu w kwasie siarkowym, utworzeniu barwnego związku z dwufenylokarbazidem i zmierzeniu ekstynkcji roztworu.

2. 23. 2. Aparatura. Spektrofotometr typu Specol.

2. 23. 3. Odczynniki i roztwory

- Nadtlenek sodu cz. d. a.
- Kwas siarkowy cz. d. a., roztwór (1+1).
- Kwas ortofosforowy cz. d. a., roztwór (1+2).
- Dwufenylokarbazyd cz. d. a., roztwór 0,15-procentowy; odważyć 0,15 g dwufenylokarbazynu, rozpuścić w 10 cm^3 kwasu octowego i dopełnić alkoholem etylowym w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm^3 do kreski.

e) Wzorcowy roztwór chromu A zawierający 0,1 g tlenku chromowego (Cr_2O_3) w 1000 cm^3 roztworu; odważyć 0,1935 g dwuchromianu potasowego cz. d. a., rozpuścić w wodzie. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

f) Wzorcowy roztwór chromu B zawierający 0,01 g tlenku chromowego w 1000 cm^3 roztworu; pobrać pipetą 100 cm^3 roztworu A i rozcieńczyć wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 . 1 cm^3 tak przygotowanego roztworu zawiera 0,01 g tlenku chromowego.

g) Alkohol etylowy cz. bezwodny lub 96-procentowy.

h) Kwas octowy lodowaty cz. d. a., roztwór 75-procentowy.

2.23.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do sześciu kolb pomiarowych pojemności 100 cm^3 odmierzyć biuretą 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 cm^3 roztworu wzorcowego B (co odpowiada 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 mg tlenku chromowego w 100 cm^3 roztworu). Następnie do każdej kolby dodać 50 cm^3 wody, 1 cm^3 kwasu siarkowego (1+1), 4 cm^3 kwasu fosforowego i 10 cm^3 dwufenylokarbazydu, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć ekstynkcję wobec ślepej próby przy długości fali 530 nm po upływie 10 min od czasu dodania dwufenylokarbazydu.

Ślepa próba; do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3 dodać 50 cm^3 wody, 1 cm^3 kwasu siarkowego (1+1), 10 cm^3 dwufenylokarbazydu, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

2.23.5. Wykonanie oznaczania. Z próbki przygotowanej wg 2.2 odważyć 0,5 g, przenieść do tygla niklowego, dodać 5-krotną ilość nadtlenuku sodu, odvodnić zawartość tygla na płycie grzejnej, a następnie stopić w ciągu 10 min w temperaturze $750 \pm 800^\circ\text{C}$. Po ostudzeniu stop wyługować wodą w zlewce pojemności 250 cm^3 . W przypadku wystąpienia fioletowego zabarwienia roztworu świadczącego o obecności manganu należy dodać 5 ± 6 kropli alkoholu etylowego, roztwór zagotować, po ostudzeniu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 cm^3 , dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Zawartość kolby przesączyć przez suchy średni sączek do suchej zlewki. W zależności od spodziewanej zawartości chromu pobrać pipetą $10 \pm 25 \text{ cm}^3$ roztworu, przenieść do kolby pomiarowej, pojemności 100 cm^3 , rozcieńczyć wodą do 50 cm^3 , zobojętnić kwasem siarkowym (1+1) w obecności papierka wskaźnikowego uniwersalnego, dodać 1 cm^3 nadmiaru i dodać 4 cm^3 kwasu fosforowego. Następnie dodać 10 cm^3 dwufenylokarbazydu, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć ekstynkcję jak w 2.23.4 i odczytać z krzywej wzorcowej zawartość tlenku chromowego (m) w mg w 100 cm^3 roztworu.

2.23.6. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku chromowego (Cr_2O_3) (X_8) należy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_8 = \frac{m}{a} \cdot 100 \quad (10)$$

w którym:

- m – zawartość tlenku chromowego w 100 cm^3 roztworu, odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
- a – odważka próbki użyta do mierzenia ekstynkcji, mg.

2.23.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń. Dopuszczalna różnica między wynikami nie powinna przekraczać 0,001 % wartości bezwzględnej.

2.24. Oznaczanie zawartość tlenku borowego

2.24.1. Zasada oznaczania polega na destylacyjnym wydzieleniu boru w postaci boranu metylu, przeprowadzeniu powstałego związku za pomocą mannitu w kompleks kwasu borowego i miareczkowaniu roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny.

2.24.2. Odczynniki, roztwory i szkło laboratoryjne

- a) Alkohol metylowy cz. d. a. (bardzo silna trucizna).
- b) Czerwień metylowa, roztwór 0,1-procentowy w alkoholu etylowym.
- c) Fenoloftaleina, roztwór 0,1-procentowy w alkoholu etylowym.
- d) Kwas siarkowy cz. d. a. (1,84).
- e) Kwas solny cz. d. a., roztwór 0,1N.
- f) Mannit cz. d. a.
- g) Wodorotlenek sodowy cz. d. a., roztwór 5-procentowy i 0,1N.
- h) Zestaw aparatury destylacyjnej ze szkła kwarcowego.

2.24.3. Wykonanie oznaczania. Z próbki przygotowanej wg 2.2 należy odważyć $1 \pm 3 \text{ g}$, przenieść do zlewki kwarcowej pojemności 150 cm^3 , dodać 5 cm^3 5-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego i odparować na łaźni wodnej do sucha. Zlewkę z zawartością ochłodzić, dodać 5 cm^3 kwasu siarkowego i wymieszać. Zawartość zlewki spłukać 50 cm^3 alkoholu metylowego do kolbki destylacyjnej kwarcowej pojemności 100 cm^3 połączonej na szlif z chłodnicą prostą ze szkła kwarcowego. Zamknąć kolbkę korkiem gumowym, w którym umieszczony jest termometr i stopniowo ogrzewać do temperatury 120°C . Destylat odbierać do zlewki kwarcowej pojemności 400 cm^3 zawierającej 25 cm^3 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego.

Po oddestylowaniu całej frakcji lotnej, ochłodzić kolbkę destylacyjną, dodać 25 cm^3 alkoholu metylowego i destylację przeprowadzić ponownie, zbierając destylat do tej samej zlewki jak poprzednio. Zawartość zlewki z destylatem rozcieńczyć wodą do objętości około 80 cm^3 , wygotować alkohol metylowy (podwyciągiem), dodać 2 ± 3 krople czerwieni metylowej i zobojętnić roztworem kwasu solnego do

pH 5 ± 6 (przejściowe zabarwienie wskaźnika z cytrynowego na cytrynoworóżowy), następnie ogrzać do wrzenia dla odpędzenia ewentualnej zawartości dwutlenku węgla.

Roztwór ochłodzić i jeżeli zabarwienie cofnęło się dodać 0,1N roztworu kwasu solnego do przywrócenia zabarwienia (pH 5 ± 6), następnie dodać 2 g mannitu i mieszać do jego rozpuszczenia. Dodać 2 ± 3 krople fenoloftaleiny i miareczkować 0,1N roztworem wodorotlenku sodowego do lekko czerwonego zabarwienia.

Jeżeli po dodaniu jeszcze 0,5 g mannitu roztwór odbarwi się, miareczkować dalej 0,1N roztworem wodorotlenku sodowego do ponownego wystąpienia zabarwienia wskaźnika. Miareczkowanie należy uznać za zakończone, gdy dodanie nowej porcji mannitu nie powoduje odbarwienia roztworu.

2, 24, 4, Obliczanie wyników. Zawartość tlenku borowego (B_2O_3) (X_9) należy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_9 = \frac{v \cdot 0,348}{a} \quad (11)$$

w którym:

v - ilość zużytego przy miareczkowaniu 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego, cm^3 ,

0,348 - mnożnik przeliczeniowy miana z NaOH na B_2O_3 ,

a - odważka próbki, g.

2, 24, 5, Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń. Dopuszczalna różnica między wynikami nie powinna przekraczać 0,005 % wartości bezwzględnej.

2, 25, Oznaczanie zawartości fluoru

2, 25, 1, Zasada oznaczania polega na stopieniu próbki z węglanem sodowym, rozpuszczeniu stopu w kwasie solnym, utworzeniu kompleksu glinowego z fluorem i pomiarze ekstynkcji kompleksu glinowego z arsenoazo I.

2, 25, 2, Aparatura

- Spektrofotometr typu Specol.
- Pehametr.

2, 25, 3, Odczynniki i roztwory

- Kwas solny cz. d. a., roztwór (1+3) i 0,1N.
- Woda amoniakalna cz. d. a., roztwór 25-, 10- i 0,2-procentowy.
- Węglan sodowy bezwodny cz. d. a.
- Arsenoazo I cz. d. a., roztwór 0,0525-procentowy.
- Wzorcowy roztwór fluoru; odważyć dokładnie 0,2212 g oczyszczonego przez przekryształizowanie i wysuszonego w $120^\circ C$ fluoru sodowego, rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 . Następnie odmierzyć pipetą 100 cm^3 roztworu, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm^3 tak przygotowanego roztworu zawiera 0,00001 g fluoru.

f) Azotan glinowy cz. d. a., roztwór 0,001M; odważyć 0,0938 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3 . Trwałość roztworu 15 \pm 20 dni.

g) Roztwór buforowy pH = 4,5: odmierzyć biuretą $8,7\text{ cm}^3$ 25-procentowego roztworu wody amoniakalnej, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , dodać 200 cm^3 wody, 15 cm^3 80-procentowego lub 11 cm^3 lodowatego kwasu octowego, dodać $700 \pm 750\text{ cm}^3$ wody nie doprowadzając do kreski. Zawartość kolby wymieszać i sprawdzić wartość pH. W przypadku odchylenia pH od 4,5 więcej niż 0,05, roztwór skorygować przez dodanie wody amoniakalnej lub kwasu octowego.

h) Kwas octowy cz. d. a. 80-procentowy lub lodowaty.

i) Czerwień metylowa, 0,1-procentowy roztwór w alkoholu etylowym.

j) Roztwór zerowy; odważyć 0,5 g zestawu surowcowego nie zawierającego fluoru, przenieść do tygla platynowego, dodać 2,5 g węglanu sodowego (zważonego z dokładnością do 0,01 g) i stopić w temperaturze $900 \pm 950^\circ C$ w ciągu 3 ± 5 min. Po ostudzeniu stop rozpuścić w 50 cm^3 roztworu kwasu solnego (1+3) w zlewce pojemności 250 cm^3 . Otrzymany roztwór rozcieńczyć wodą, ogrzać do temperatury $80 \pm 90^\circ C$ i wytrącić jony żelaza i glinu 10-procentowym roztworem wody amoniakalnej wobec jednej kropli czerwieni metylowej do przejścia zabarwienia roztworu w kolor żółty i dodać 2 ± 3 krople nadmiaru. Gorący roztwór przesączyć przez miękki sączek do kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3 , osad przemyć 3 ± 4 razy 0,2-procentowym roztworem wody amoniakalnej. Roztwór w kolbie dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

k) Wodorotlenek potasowy cz. d. a. lub sodowy, roztwór 0,1N.

2, 25, 4, Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do pięciu kolb pomiarowych pojemności 50 cm^3 odmierzyć po 5 cm^3 roztworu zerowego. Do czterech z pięciu kolb odmierzyć kolejno 1, 2, 3, 4 cm^3 wzorcowego roztworu fluoru, następnie do wszystkich kolb dodać po 2 cm^3 roztworu arsenoazo I, 0,1N roztworu kwasu solnego do zmiany barwy z malinowej na oranżową, po 2 cm^3 azotanu glinowego. Jeżeli roztwór jest oranżowy należy dodać 0,1N wodorotlenku potasowego do pojawienia się od jednej kropli słabo malinowego zabarwienia. Następnie dodać 10 cm^3 roztworu buforowego. Kolby uzupełnić wodą do kreski, dokładnie wymieszać i pozostawić na 15 min. Po tym czasie zmierzyć ekstynkcję barwnego roztworu przy długości fali 582 nm, stosując jako odnośnik roztwór zerowy nie zawierający roztworu wzorcowego fluoru.

2.25.5. Wykonanie oznaczania. Z próbki przygotowanej wg 2.2 odważyć 0,5 g zestawu surowcowego, przenieść do tygla platynowego, dodać 2,5 g węgla sodowego i stopić w temperaturze $900 \pm 950^{\circ}\text{C}$, w ciągu 3 \pm 5 min. Stop rozpuścić w 50 cm³ roztworu kwasu solnego (1+3) w zlewce pojemności 250 cm³, rozcieńczyć wodą, ogrzać do temperatury $80 \pm 90^{\circ}\text{C}$, wytrącić jony żelaza i glinu 10-procentowym roztworem wody amoniakalnej wobec czerwieni metylowej. Zawartość zlewki przesączyć przez miękki sączek do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³, osad na sączku przemyć 0,2-procentowym roztworem wody amoniakalnej, przesączyć oziębici, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Z otrzymanego roztworu odmierzyć pipetą 1 \pm 5 cm³, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³ i dodać taką ilość roztworu zerowego w ilości 4 \pm 0 aby ogólna ilość badanego roztworu i roztworu zerowego wynosiła 5 cm³. Do drugiej kolby pomiarowej pojemności 50 cm³ odmierzyć 5 cm³ roztworu zerowego. Następnie do obydwu dodać po 2 cm³ arsenazo I, 0,1N roztworu kwasu solnego do przejścia zabarwienia roztworu w malinowo-oranżowy, dodać 2 krople nadniaru. Dodać 2 cm³ roztworu azotanu glinowego i jeżeli roztwór jest oranżowy dodać 0,1N roztworu wodorotlenku potasowego do pojawienia się od jednej kropli słabo malinowego zabarwienia. Następnie dodać 10 cm³ roztworu buforowego, kolbę dopełnić wo-

dą do kreski i wymieszać. Zmierzyć ekstynkcję wg 2.25.4 i odczytać z krzywej wzorcowej zawartość fluoru.

2.25.6. Obliczanie wyników. Zawartość fluoru (X_{10}) należy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{10} = \frac{m}{a} \cdot 100 \quad (12)$$

w którym:

m - zawartość fluoru w 50 cm³ roztworu, odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

a - odważka próbki zużyta do mierzenia ekstynkcji, mg.

2.25.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń. Dopuszczalna różnica między wynikami nie powinna przekraczać 0,02 % wartości bezwzględnej.

2.26. Inne metody. Do wykonywania niektórych oznaczeń w surowcach wapiennych, a szczególnie w namiarach surowcowych, można stosować metody badania - rentgenowsko-fluorescencyjną lub radiometryczną. Badania tymi metodami należy wykonywać zgodnie z instrukcją dla danych aparatów.

Dokładność otrzymanych wyników oznaczeń przy stosowaniu metod rentgenowsko-fluorescencyjnych i radiometrycznej nie może być mniejsza niż przy metodach analitycznych.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Przemysłu Wiążących Materiałów Budowlanych.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-72/6731-15

a) wprowadzono rozdział dotyczący metod analizy chemicznej surowców korygujących i mineralizatorów oraz metod oznaczania zawartości pierwiastków występujących w małych ilościach,

b) wprowadzono metodę oznaczania zawartości sumy tlenków: wapniowego i magnezowego alkalimetrycznie oraz tlenku magnezowego metodą wersenianową.

3. Normy związane

PN-78/B-04301 Cement, Metody badań, Analiza chemiczna

PN-76/B-04350 Kamień wapienny i wapno niegaszone oraz hydratyzowane, Analiza chemiczna

PN-68/C-01060 Oznaczenia stopni czystości surowców i produktów przemysłu chemicznego

PN-76/C-84059 Fluorokrzemian sodowy techniczny

PN-70/C-84087 Baryt, Pobieranie próbek i metody badań

PN-74/C-87007, 13 Nawozy sztuczne wapniowe, Oznaczenie chlorków

PN-73/H-04102 Analiza chemiczna rud i koncentratów żelaza, Oznaczenie zawartości żelaza dwuwartościowego

PN-79/H-04104 Analiza chemiczna rud żelaza, koncentratów, spieków i grudek, Oznaczenie zawartości krzemionki

PN-79/H-04105 Analiza chemiczna rud żelaza, koncentratów, spieków i grudek, Oznaczenie zawartości tlenku glinowego

PN-79/H-04106 Analiza chemiczna rud żelaza, koncentratów, spieków i grudek, Oznaczenie zawartości tlenku wapnia i magnezu

PN-70/H-04132 Analiza chemiczna topników, Fluoryt

PN-61/H-04911 Analiza chemiczna pirytu i wypoalków pirytowych

BN-73/0602-18 Żużel wielkopiecowy, Analiza chemiczna

BN-78/0828-08 Analiza chemiczna półproduktów hutniczych miedzi

EN-81/6731-02 Cement, Kontrola międzyoperacyjna, Badanie surowców, półproduktu i gotowego produktu

4. Autor projektu normy - inż. Stanisława Błach, Instytut Przemysłu Wiążących Materiałów Budowlanych.