

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-77
	Krzemianowe inhibitory korozji Pobieranie próbek i metody badań	6068-12
		Grupa katalogowa X-99

X 99

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody badań następujących krzemianowych inhibitorów korozji:

- Rudsil - jako środek antykorozyjny do puszek w procesie sterylizacji i pasteryzacji,  
oraz jako środki inhibitujące korozję, gdy temperatura powierzchni metali od strony wody nie przekracza

- Silenal Z - 95°C,
- Silenal S - 176°C,
- Silenal P - 90°C,
- Silenal PSN - bez ograniczeń temperatury,
- Silenal ZB - gdzie występuje życie biologiczne.

1.2. Rodzaje i zakres stosowania metod - wg tabl. 1.

Tablica 1

Składnik lub własność	Metoda	Zakres stosowania	Metoda badań wg
Całkowita alkalizność w przeliczeniu na Na <sub>2</sub> O	miareczkowa	6÷12%	2.5
Krzemionka	potencjometryczna	16÷30%	2.6
	miareczkowa	16÷30%	2.7
	wagowa	od 16%	2.8
Suma tlenku sodowego i krzemionki	obliczenie	-	2.9
Moduł	obliczenie	-	2.10
Kwas wersenowy	kompleksometryczna	0,7÷6%	2.11
Miedź	kolorymetryczna	powyżej 1%	2.12
Fosforany w przeliczeniu na P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	kolorymetryczna	2,0÷2,2%	2.13
Gęstość	areometrem	-	2.14
Objętość piany	fizyczna	-	2.15

2. BADANIA

2.1. Wielkość partii. Partię produktu stanowi zawartość jednej cysterny lub odpowiednia ilość bębnow polietylenowych, nie więcej jednak niż 40 ton inhibitora.

2.2. Pobieranie próbek. Przy pobieraniu próbek należy stosować wytyczne ogólne wg PN-67/C-04500. Z każdej cysterny należy pobrać 5 próbek pierwotnych, każda o objętości co najmniej 400 cm<sup>3</sup>. Próbki należy pobierać z całej wysokości słupa cieczy próbnikiem 1-1600 lub 2-1600 wg PN-74/C-60008. Z każdej partii produktu w bębnach polietylenowych, w zależności od liczności opakowań w partii, należy wybrać w sposób losowy liczbę opakowań jednostkowych wg tabl. 2.

Tablica 2

Liczba opakowań w partii	Liczba opakowań, które należy wybrać do pobrania próbek
do 15	5
16 ÷ 25	7
26 ÷ 63	8
64 ÷ 160	9
powyżej 160	10

Próbki należy pobierać próbnikiem 1-1000 lub 2-1000 wg PN-74/C-60008, z całego przekroju słupa cieczy. Z każdego wylosowanego opakowania, po uprzednim dokładnym wymieszaniu, pobrać dwie próbki pierwotne, każda o objętości co najmniej 100 cm<sup>3</sup>.

Dopuszcza się pobieranie próbek podczas napełniania inhibitorami opakowań transportowych za pomocą specjalnego kurka spustowego umieszczonego na przewodzie, z którego spływa produkt do opakowań transportowych. Pod kurek należy podstawić suche, czyste naczynie odpowiedniej pojemności i otwierać kurek w równych odstępach czasu zależnych od wielkości partii.

Pobrane próbki pierwotne należy wlać do czystego, suchego naczynia odpowiedniej pojemności. Otrzymaną w ten sposób próbkę o objętości co najmniej 3 dm<sup>3</sup> dokładnie

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego  
Ustanowiona przez Naczelnego Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego dnia 4 stycznia 1977 r.  
jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 lipca 1977 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 5/1977 poz. 14)

wymieszać, a następnie pobrać z niej średnią próbkę laboratoryjną o objętości około 1,5 dm<sup>3</sup>.

Pakowanie i przeznaczenie średniej próbki laboratoryjnej – wg PN-67/C-04500 p. 6.1, 6.2 i 6.3.

Słoje z próbkami powinny być możliwie całkowicie napełnione. Słoi nie należy zamykać szklanymi korkami.

Próbkę do analizy rozjemczej należy przechowywać w ciągu 1 miesiąca. Próbki produktu przeznaczonego na eksport przechowywać w ciągu 6 miesięcy.

**2.3. Postanowienia ogólne.** Do wykonywania analiz należy stosować odczynniki o stopniu czystości cz. d. a. oraz wodę destylowaną lub o równoważnej czystości.

**2.4. Przygotowanie próbki do analiz.** 10 g badanego krzemianowego inhibitora korozji rodzaju Rudsil oraz Silenali oznaczanych symbolami S, Z, P, PSN i ZB odważyć z dokładnością do 0,01 g w naczyniu wagowym i sputkać gorącą wodą do zlewki pojemności 250 cm<sup>3</sup>. W przypadku Silenalu ZB należy użyć wody wolnej od zawartości miedzi. Roztwór w zlewce rozcieńczyć wodą do objętości około 150 cm<sup>3</sup> i gotować pod przykryciem w czasie 15 min, licząc od chwili zagotowania się roztworu. Po ostudzeniu do temperatury 20°C roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm<sup>3</sup>, uzupełnić do kreski wodą o tej samej temperaturze i dobrze wymiaszać.

**2.5. Oznaczanie całkowitej alkaliczności w przeliczeniu na Na<sub>2</sub>O**

**2.5.1. Zasada metody.** Roztwór krzemianowego inhibitora korozji miareczkuje się roztworem kwasu solnego wobec oranżu metylowego i z ilości zużytego roztworu kwasu solnego oblicza się całkowitą alkaliczność.

**2.5.2. Odczynniki i roztwory**

a/ Kwas solny, roztwór 0,5 N.

b/ Oranż metylowy, roztwór wodny 0,1-procentowy.

**2.5.3. Wykonanie oznaczania.** 50 cm<sup>3</sup> roztworu przygotowanego wg 2.4 odmierzyć pipetą do zlewki pojemności 250 cm<sup>3</sup> i miareczkować roztworem kwasu solnego wobec oranżu metylowego do zabarwienia cebulkowego. Roztwór w zlewce pozostawić do oznaczania wg 2.6.4. Całkowitą alkaliczność (X<sub>1</sub>) w przeliczeniu na Na<sub>2</sub>O obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = V \cdot \frac{0,0155 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 50} = \frac{V \cdot 15,5}{m}$$

w którym:

V – objętość ściśle 0,5 N roztworu kwasu solnego zużytego do miareczkowania, cm<sup>3</sup>,

m – odważka badanej próbki wg 2.4, g,

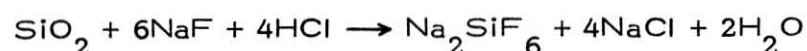
0,0155 – ilość tlenu sodowego /Na<sub>2</sub>O/ odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> ściśle 0,5 N roztworu kwasu solnego, g.

**2.5.4. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,2%.

**2.6. Oznaczanie zawartości krzemionki metodą potencjometryczną**

**2.6.1. Zasada metody.** Do obojętnego roztworu krzemianowego inhibitora korozji dodaje się fluorku sodowego i mianowanego roztworu kwasu solnego.

Zgodnie z reakcją chemiczną



tworzy się fluorokrzemian sodowy, zużywając równoważną ilość kwasu solnego. Nadmiar dodanego kwasu odmiareczkuje się roztworem wodorotlenku sodowego. Z ilości zużytego kwasu solnego oblicza się zawartość krzemionki.

**2.6.2. Aparatura**

a/ Potencjometr lub pehametr.

b/ Elektrody: szklana /-/, kalomelowa /+/>.

**2.6.3. Odczynniki i roztwory**

a/ Fluorek sodowy roztwór nasycony: 22,5 g fluorku sodowego rozpuścić w 500 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i przesączyć przez sączek umieszczony w lejku polietylenowym do butelki polietylenowej.

b/ Kwas solny roztwór 0,5 N.

c/ Wodorotlenek sodowy roztwór 0,5 N.

**2.6.4. Wykonanie oznaczania.** Do obojętnego roztworu krzemianowego inhibitora korozji, w którym uprzednio oznaczono tlenek sodowy wg 2.5.3, dodać 60 cm<sup>3</sup> roztworu fluorku sodowego i z biurety około 50 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego. Następnie po zanurzeniu elektrod i uruchomieniu mieszadła nadmiar kwasu solnego odmiareczkować potencjometrycznie roztworem wodorotlenku sodowego. Początkowo dodawać wodorotlenek sodowy z biurety porcjami po około 1 cm<sup>3</sup>. Gdy zmiana zabarwienia roztworu z czerwonego na cebulkowy będzie wskazywać na bliski koniec reakcji, dodawać po 0,2 cm<sup>3</sup> roztworu wodorotlenku sodowego i obserwować zmiany potencjału. Koniec miareczkowania wyznacza ta objętość roztworu wodorotlenku sodowego, przy której po dodaniu 0,2 cm<sup>3</sup> roztworu wodorotlenku sodowego występuje największy skok potencjału. W tych samych warunkach, w ten sam sposób przeprowadzić potencjometryczne miareczkowanie wzorcowej próby zawierającej 60 cm<sup>3</sup> roztworu fluorku sodowego i tyle roztworu kwasu solnego, ile dodano do badanej próbki.

Zawartość krzemionki (X<sub>2</sub>) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0075 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 50} = \frac{(V - V_1) \cdot 7,5}{m}$$

w którym:

$V$  – objętość ściśle 0,5 N roztworu wodorotlenku sodowego, zużytego do zmiareczkowania ślepej próby,  $\text{cm}^3$ ,

$V_1$  – objętość ściśle 0,5 N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do odmiareczkowania nadmiaru ściśle 0,5 N roztworu kwasu solnego,  $\text{cm}^3$ ,

$m$  – odważka badanej próbki wg 2.4, g,

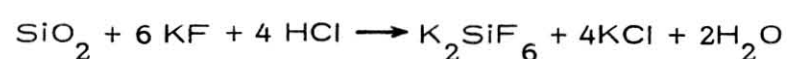
0,0075 – ilość krzemionki odpowiadająca  $1 \text{ cm}^3$  ściśle 0,5 N roztworu kwasu solnego, g.

**2.6.5. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 1% wyniku niższego.

### 2.7. Oznaczanie zawartości krzemionki metodą miareczkową

**2.7.1. Zasada metody.** Do obojętnego roztworu krzemianowego inhibitora korozji dodaje się fluorku potasowego i mianowanego roztworu kwasu solnego.

Zgodnie z reakcją chemiczną



tworzy się fluorokrzan potasowy, zużywając równoważną ilość kwasu solnego. Nadmiar dodanego kwasu odmiareczkuje się roztworem wodorotlenku sodowego. Z ilości zużytego kwasu solnego oblicza się zawartość krzemionki.

#### 2.7.2. Odczynniki i roztwory

a/ Fenoloftaleina, roztwór alkoholowy 1-procentowy.

b/ Fluorek potasowy, roztwór około 6 N.

c/ Kwas solny, roztwór 0,5 N.

d/ Wodorotlenek sodowy, roztwór 0,5 N.

**2.7.3. Wykonanie oznaczania.** Do kolby stożkowej pojemności  $500 \text{ cm}^3$  odmierzyć  $25 \text{ cm}^3$  badanego roztworu przygotowanego wg 2.4 rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około  $100 \text{ cm}^3$  i zobojętnić kwasem solnym wobec fenoloftaleiny. Następnie dodać  $50 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu solnego,  $20 \text{ cm}^3$  roztworu fluorku potasowego i mieszać w ciągu 5 min. Nadmiar kwasu solnego odmiareczkować wobec fenoloftaleiny roztworem wodorotlenku sodowego. Miareczkowanie należy przeprowadzić szybko. Pierwsze czerwone zabarwienie wskaźnika utrzymujące się w ciągu 10 s wskazuje na koniec miareczkowania. W tych samych warunkach należy przeprowadzić miareczkowanie ślepej próby zawierającej  $50 \text{ cm}^3$  kwasu solnego i  $20 \text{ cm}^3$  roztworu fluorku potasowego.

Zawartość krzemionki ( $X_2$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0075 \cdot 500 \cdot 100}{25 \cdot m} = \frac{(V - V_1) \cdot 15}{m}$$

w którym:

$V$  – objętość ściśle 0,5 N wodorotlenku sodowego zużytego na miareczkowanie ślepej próby,  $\text{cm}^3$ ,

$V_1$  – objętość ściśle 0,5 N wodorotlenku sodowego zużytego do odmiareczkowania nadmiaru kwasu solnego,  $\text{cm}^3$ ,

$m$  – odważka badanej próbki wg 2.4, g,

0,0075 – ilość krzemionki  $/\text{SiO}_2/$  odpowiadająca  $1 \text{ cm}^3$  ściśle 0,5 N roztworu kwasu solnego, g.

**2.7.4. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 1% wyniku niższego.

### 2.8. Oznaczanie krzemionki metodą wagową

**2.8.1. Zasada metody.** Wytrącanie krzemionki kwasem solnym, a następnie wyprażenie i zważenie wsadu.

#### 2.8.2. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas azotowy /1,4/.

b/ Kwas solny /1,19/.

**2.8.3. Wykonanie oznaczania.** Odważyć w naczynku wagowym około 10 g krzemianowego inhibitora korozji z dokładnością do 0,001 g i spłukać gorącą wodą do parownicy porcelanowej. Dodać  $10 \text{ cm}^3$  kwasu solnego i  $10 \text{ cm}^3$  kwasu azotowego, roztwór wymieszać szklanym pręcikiem, przykryć szkiełkiem zegarkowym i umieścić na łaźni wodnej. Po wytrąceniu się krzemionki zdjąć szkiełko zegarkowe i spłukać je gorącą wodą. Roztwór z wytrąconą krzemionką odparować na łaźni wodnej do sucha. Po odparowaniu osad rozetrzeć szklanym pręcikiem, suchą pozostałość zwilżyć kilkoma kropelkami kwasu solnego, dodać nieco wrzącej wody i po wymieszaniu pręcikiem szklanym odstawić na kilka minut, jednak nie dłużej niż na 10 min. Roztwór z nad osadu zdekantować przez sączek o największej twardości. Osad przemyć 5-6 razy małą ilością wrzącej wody do zaniku reakcji na jon  $\text{Cl}^-$ , sprawdzając przesącz na nieobecność jonów azotanem srebra. Sączki umieścić w tyglu porcelanowym, a roztwór pozostawić do dalszych oznaczeń wg 2.11.3. Sączki spalić i wyprażyć w temperaturze  $800^\circ\text{C}$  do stałej masy.

Zawartość krzemionki ( $X_2$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{(m_0 - m) \cdot 100}{m_1}$$

w którym:

$m_0$  – masa tygla z krzemionką, g,

$m$  – masa tygla pustego, g,

$m_1$  – odważka badanej próbki, g.

**2.8.4. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż 0,3%.

### 2.9. Obliczanie sumy tlenków sodowego i krzemowego.

Sumę tlenku sodowego i krzemowego ( $X_3$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = X_1 + X_2$$

w którym:

$X_1$  - zawartość tlenku sodowego oznaczona wg 2.5.3, %,

$X_2$  - zawartość tlenku krzemowego oznaczonego wg 2.6 lub 2.7, lub 2.8, %.

2.10. Obliczanie modułu krzemianowego inhibitora korozji. Moduł ( $M$ ) należy obliczyć wg wzoru

$$M = \frac{X_2 \cdot 1,032}{X_1}$$

w którym:

$X_1$  - zawartość tlenku sodowego oznaczonego wg 2.5.3, %,

$X_2$  - zawartość tlenku krzemowego oznaczonego wg 2.6 lub 2.7, lub 2.8, %,

1,032 - molowy współczynnik przeliczeniowy

### 2.11. Oznaczanie zawartości kwasu wersenowego

2.11.1. Zasada metody. W środowisku alkalicznym kwas wersenowy tworzy z jonami magnezu trwałe kompleksy w stosunku do reagentów jak 1:1. Kompleks ten jest rozpuszczalny w wodzie. W punkcie końcowym miareczkowania wobec wskaźnika czerni eriochromowej powstaje fioletowo-czerwone zabarwienie. Dla zamaskowania obecnej w roztworze miedzi /Silenal ZB/ i cynku /Silenal PSN/ stosuje się dodatek cyjanku potasowego.

#### 2.11.2. Odczynniki i roztwory

a/ Amoniak /0,91/ i roztwór 10-procentowy.

b/ Chlorek magnezowy roztwór 0,01 M. 0,2432 g wiózków magnezowych rozpuścić w 15 cm<sup>3</sup> 1 N roztworu kwasu solnego w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm<sup>3</sup> i dopełnić wodą do kreski. Roztwór można sporządzić używając chlorku magnezowego /MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O/: 2,0333 g chlorku magnezowego rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm<sup>3</sup> i dopełnić wodą do kreski.

c/ Cyjanek potasowy, roztwór 2,5-procentowy.

d/ Czerń eriochromowa, roztwór: zmieszać 0,5 g czerni eriochromowej z 4,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy i rozpuścić w 100 cm<sup>3</sup> alkoholu.

e/ Kwas askorbinowy.

f/ Kwas solny, roztwór 1 N.

g/ Roztwór buforowy amoniakalny: rozpuścić 67,5 g chlorku amonowego w niewielkiej ilości wody destylowanej, w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm<sup>3</sup>, dodać 570 cm<sup>3</sup> roztworu amoniaku /0,91/ i dopełnić wodą do kreski.

2.11.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć 10 g krzemianowego inhibitora korozji rodzaju Rudsil, Silenal S i ZB,

a w przypadku Silenalu PSN roztwór po oznaczeniu krzemionki metodą wagową wg 2.8.3 i po zubożeniu wobec papierka uniwersalnego przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 cm<sup>3</sup>, dopełnić wodą destylowaną do kreski. Następnie odmierzyć pipetą do kolby stożkowej pojemności 250 cm<sup>3</sup> 10 cm<sup>3</sup> roztworu do oznaczania kwasu wersenowego w krzemianowym inhibitorze korozji rodzaju Silenal ZB lub 50 cm<sup>3</sup> rodzaju Silenal S, PSN, środka antykorozyjnego Rudsil i uzupełnić wodą destylowaną do 100 cm<sup>3</sup>. Dodać 5 cm<sup>3</sup> buforu amoniakalnego, wymieszać, następnie dodać 0,02 g kwasu askorbinowego oraz 10 cm<sup>3</sup> roztworu cyjanku potasowego w przypadku Silenalu ZB lub PSN i ponownie wymieszać. Dodać 5-6 kropli roztworu czerni eriochromowej do powstania wyraźnego niebiesko-zielonego zabarwienia i miareczkować z mikrobiurety 0,01M roztworem chlorku magnezowego do wystąpienia fioletowo-czerwonego zabarwienia roztworu.

Zawartość kwasu wersenowego ( $X_4$ ) obliczyć w procentach wg wzorów

a/ dla krzemianowego inhibitora korozji rodzaju Silenal ZB

$$X_4 = \frac{V \cdot 0,002921 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 10} = \frac{V \cdot 14,605}{m}$$

b/ dla krzemianowego inhibitora korozji rodzaju Silenal S, PSN oraz Rudsil

$$X_4 = \frac{V \cdot 0,002921 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 50} = \frac{V \cdot 2,921}{m}$$

w których:

$V$  - objętość ściśle 0,01 M roztworu chlorku magnezowego zużytego do miareczkowania, cm<sup>3</sup>,

$m$  - odważka badanego inhibitora korozji wg 2.8.3, g,

0,002921 - ilość kwasu wersenowego odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> roztworu ściśle 0,01 M chlorku magnezowego, g.

2.11.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż 0,05%.

### 2.12. Oznaczanie zawartości miedzi

2.12.1. Zasada metody. Z reakcji jonów miedziowych z dwuetylodwutiokarbaminianem sodowym w środowisku alkalicznym, /pH około 8,5/ powstaje związek dwuetylodwutiokarbaminianu miedziowego o żółtobrazowym zabarwieniu. Związek ten ekstrahuje się chloroformem i intensywność żółtobrazowego zabarwienia warstwy chloroformowej, proporcjonalną do zawartości miedzi, oznacza się wzrokowo przez porównanie ze skalą wzorców lub oznacza się przy użyciu fotokolorymetru.

**2.12.2. Aparatura.** Fotokolorometr z filtrem fioletowym 430 nm oraz kuwety o grubości warstwy 1 cm.

**2.12.3. Odczynniki i roztwory**

- a/ Chlorek amonowy, roztwór 10-procentowy.
- b/ Chloroform.
- c/ Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy /Na - DDTK/, roztwór 1-procentowy.
- d/ Kwas azotowy /1,42/.
- e/ Kwas cytrynowy, roztwór 20-procentowy.
- f/ Kwas siarkowy /1,84/ i roztwór 1+3.
- g/ Roztwór wzorcowy miedzi: przygotowana wg PN-68/C-06500 1 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego powinien zawierać 0,01 mg Cu i powinien być przygotowany w dniu oznaczania.
- h/ Woda destylowana wolna od jonów miedzi.

**2.12.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do ośmiu rozdzielaczy pojemności 200 cm<sup>3</sup> zawierających po 50 cm<sup>3</sup> wody odmierzyć kolejno objętości wzorcowego roztworu miedzi zgodnie z tabl. 3.

Tablica 3

Lp.	Objętość roztworu wzorcowego miedzi, cm <sup>3</sup>	Odpowiadająca masa Cu, mg
1	0 <sup>1)</sup>	
2	1,0	0,01
3	3,0	0,03
4	5,0	0,05
5	10,0	0,10
6	15,0	0,15
7	20,0	0,20

1) Roztwór kompensacyjny.

Następnie dodawać kolejno, mieszając roztwór po dodaniu każdego odczynnika, 1 cm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego, 0,5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego, 0,5 cm<sup>3</sup> chlorku amonowego, uzupełnić wodą do objętości około 100 cm<sup>3</sup>, wymieszać, dodać 10 cm<sup>3</sup> chloroformu i wytrząsać w ciągu 5 min. Po odstaniu warstwę chloroformową oddzielić. Następnie dodać 5 cm<sup>3</sup> roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i wymieszać. Dodać 10 cm<sup>3</sup> chloroformu i wstrząsać energicznie roztwór w ciągu około 3 min. Po rozdzieleniu warstw ekstrakt chloroformowy przenieść do cylindra pomiarowego pojemności 25 cm<sup>3</sup>, sączyć go przez zwitek waty umieszczony w szyjce lejka i zwilżony chloroformem. Próbkę ekstraktować dalej porcjami chloroformu /každorazowo w ciągu 5 min/, aż do uzyskania bezbarwnej warstwy chloroformowej. Zwykle wystarcza 3-krotna ekstrakcja. Ekstrakty dołączyć do pierwszego w cylindrze pomiarowym. Lejek z watą przemyć małymi porcjami chloroformu /1-2 cm<sup>3</sup>/, dołączając je do poprzednich ekstraktów. Zawartość cylindra dopełnić chloroformem do objętości 25 cm<sup>3</sup> i wymieszać. Absorbancje barwnych roztworów zmierzyć

na fotokolorymetrze przy długości fali 430 nm wobec roztworu kompensacyjnego, jako odnośnika. Na podstawie uzyskanych danych wykreślić krzywą wzorcową, odcinając na osi odciętych ilości miedzi zawarte w roztworach wzorcowych w miligramach, a na osi rzędnych odpowiadające im absorbancje.

**2.12.5. Wykonanie oznaczania.** Do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzyć pipetą 5 cm<sup>3</sup> roztworu przygotowanego wg 2.4, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 5 cm<sup>3</sup> tego roztworu odmierzyć pipetą do rozdzielacza pojemności 200 cm<sup>3</sup> zawierającego 50 cm<sup>3</sup> wody. Dalej postępować zgodnie z 2.12.4. Na podstawie zmierzonej absorbancji odczytać z krzywej wzorcowej zawartość miedzi w badanym roztworze. Jednocześnie wykonać pomiar ślepej próby przygotowanej w taki sam sposób, przy użyciu takiej samej ilości tych samych odczynników.

**2.12.6. Obliczanie wyników.** Zawartość miedzi Cu (X<sub>5</sub>) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 5 \cdot 5 \cdot 1000} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 200}{m}$$

w którym:

- m<sub>1</sub> - zawartość miedzi w próbce badanej, mg,
- m<sub>2</sub> - zawartość miedzi w próbce ślepej, mg,
- m - odważka badanej próbki, g.

Dopuszcza się metodę wizualnego porównania intensywności zabarwienia próbki badanej ze skalą wzorów.

**2.12.7. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 20% wyniku niższego.

**2.13. Oznaczanie zawartości fosforanów w przeliczeniu na P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

**2.13.1. Zasada metody** polega na trawieniu badanego fluorokrzemianu sodowego kwasem solnym i azotowym, zobojętnieniu otrzymanego roztworu wodorotlenkiem amonowym i pomiarze fotokolorymetrycznym absorbancji żółto zabarwionego kompleksu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - wanadomolibdenian amonowy przy długości fali 420 nm.

**2.13.2. Aparatura.** Fotokolorometr z filtrem o długości fali 420 nm oraz kuwety o grubości warstwy 1 cm.

**2.13.3. Odczynniki i roztwory**

- a/ Fenoloftaleina roztwór alkoholowy 1-procentowy,
- b/ Roztwór wzorcowy fosforanów: 0,192 g fosforanu jednopotasowego /KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/ wg Soerensena rozpuścić w 25 cm<sup>3</sup> 8 N roztworu kwasu siarkowego w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm<sup>3</sup> i uzupełnić wodą do kreski. 1 cm<sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu zawiera 0,1 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- c/ Wanadomolibdenian amonowy wg PN-68/C-06500.
- d/ Woda amoniakalna, roztwór 1 + 1.

**2.13.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do 11 kolb pomiarowych pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzyć ilości roztworu wzorcowego fosforanów wg tabl. 4.

Tablica 4

Lp.	Objętość roztworu wzorcowego fosforanów, cm <sup>3</sup>	Odpowiadająca masa fosforanu, mg
1	0 <sup>1)</sup>	0
2	1	0,1
3	2	0,2
4	3	0,3
5	4	0,4
6	5	0,5
7	6	0,6
8	7	0,7
9	8	0,8
10	9	0,9
11	10	1,0

<sup>1)</sup>Roztwór kompensacyjny.

Roztwór rozcieńczyć wodą do objętości 50 cm<sup>3</sup>. Do każdej kolby dodać po 25 cm<sup>3</sup> roztworu wanadomolibdenianu amonowego, wymieszać, dopełnić wodą do kreski i ponownie wymieszać. Po upływie 30 min zmierzyć absorbancje barwnych roztworów przy długości fali 420 nm wobec roztworu kompensacyjnego jako odnośnika. Na podstawie uzyskanych wielkości wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych ilości P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zawarte w roztworach wzorcowych, a na osi rzędnych odpowiadające im absorbancje.

**2.13.5. Wykonanie oznaczenia.** Przesącz po oznaczeniu krzemionki w Silenalu P i PSN wg 2. 8. 3 przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 cm<sup>3</sup>. Zbojętnić roztworem amoniaku i dopełnić wodą do kreski. Odpipetować 5 cm<sup>3</sup> roztworu do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>, dodać 25 cm<sup>3</sup> roztworu wanadomolibdenianu amonu, wy-

mieszać, dopełnić wodą destylowaną do kreski i ponownie wymieszać. Oznaczanie wykonać postępując zgodnie z 2.13.4.

Zawartość fosforanów w przeliczeniu na P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (X<sub>6</sub>) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_6 = \frac{a \cdot 10}{m}$$

w którym:

*a* - zawartość fosforanów w przeliczeniu na P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> odczytana z krzywej wzorcowej, mg,  
*m* - odważka badanej próbki wg 2. 8. 3, g.

**2.13.6. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż 20% wyniku niższego.

**2.14. Oznaczanie gęstości.** Gęstość należy oznaczyć areometrem z podziałką 0,01 g/cm<sup>3</sup>. Krzemionowy inhibitor korozji po ogrzaniu do temperatury 20°C wlać do suchego cylindra szklanego średnicy około 4 cm, większej od największej średnicy areometru. Ciecz należy wlać ostrożnie tak, aby nie powstały w niej bańki powietrza. Następnie zanurzyć ostrożnie areometr i odczytać na podziałce wartość według górnego menisku. Oznaczanie należy wykonać szybko, ponieważ powierzchnia krzemionowego inhibitora korozji pokrywa się w krótkim czasie błoną utrudniającą pomiar.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż 0,02 g/cm<sup>3</sup>.

**2.15. Oznaczanie objętości piany** wykonać wg PN-74/C-04801 metodą A, stosując do oznaczania 1-procentowy roztwór inhibitora korozji.

KONIEC

#### INFORMACJE DODATKOWE

**1. Instytucja opracowująca normę** - Zakłady Chemiczne RUDNIKI.

**2. Dotychczasowe normy.** Niniejsza norma unieważnia ZN-69/MPCh/N-154 Krzemionowe inhibitory korozji. Metody badań

#### 3. Normy związane

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

PN-68/C-06500 Przygotowanie odczynników, roztworów

pomocniczych oraz roztworów do kolorimetrii i nefelometrii

PN-74/C-04801 Środki powierzchniowo czynne. Oznaczanie własności pianotwórczych

PN-74/C-60008 Próbniki do pobierania próbek produktów bezkształtnych

#### 4. Zalecenia międzynarodowe

ISO/DIS 5440 Sodium fluorosilicate for industrial use. Determination of phosphate content