

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-70
	Odczynniki Tlenek cynkowy	6191-58
		Zamiast BN-66/6191-58
		Grupa katalogowa X 51 ¹⁾

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest tlenek cynkowy stosowany jako odczynnik chemiczny.

Tlenek cynkowy ma:

- a) wzór chemiczny ZnO,
- b) masę cząsteczkową 81,37.

1.2. Normy związane

PN-75/C-04511 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości arsenu

PN-68/C-04518 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości chlorków w bezbarwnych roztworach metodą turbidymetryczną

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

PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników, roztworów pomocniczych oraz roztworów do kolorymetrii i nefelometrii

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

¹⁾ Symbol wg SWW: 1331-111.

PN-70/C-80047 Odczynniki. Wytyczne pobierania próbek i przygotowania średniej próbki laboratoryjnej
PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości zanieczyszczeń rozróżnia się cztery gatunki tlenku cynkowego, oznaczone:

- ch.cz. — chemicznie czysty,
- cz.d.a. — czysty do analizy,
- cz. — czysty,
- ocz. — oczyszczony.

2.2. Przykład oznaczenia tlenku cynkowego czystego do analizy:

TLENEK CYNKOWY cz.d.a. BN-70/6191-58

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Tlenek cynkowy powinien mieć postać proszku o barwie białej, rozpuszczalnego w kwasach mineralnych i alkaliach, a nie rozpuszczalnego w wodzie.

Zjednoczenie Górniczo-Hutnicze Metali Nieżelaznych

Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego Metali Nieżelaznych dnia 9 marca 1970 r.
jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i metod badań od dnia 1 lipca 1970 r.

(Mon. Pol. nr 18/1970 poz. 143)

3.2. Wymagania fizyczne i chemiczne — podano w tabl. 1.

Tablica 1

Wymagania	Gatunki			
	ch.cz.	cz.d.a.	cz.	ocz.
I	2	3	4	5
a) Tożsamość —	wg 5.2.1			
b) Tlenku cynkowego (ZnO), %, co najmniej	99,7	99,5	99,0	99,0
c) Substancji nierozpuszczalnych w kwasie solnym, %, najwyżej	0,005	0,01	0,02	0,02
d) Siarczanów (SO ₄ ²⁻), %, najwyżej	0,005	0,01	0,02	0,05
e) Chlorków (Cl ⁻), %, najwyżej	0,002	0,002	0,004	0,01
f) Azotanów (NO ₃ ⁻), %, najwyżej	0,001	0,005	0,01	nie oznacza się
g) Żelaza (Fe), %, najwyżej	0,0001	0,0005	0,001	0,001
h) Manganu (Mn), %, najwyżej	0,0001	0,0005	0,001	nie oznacza się
i) Sodiu (Na), %, najwyżej	0,020	0,025	0,05	nie oznacza się
j) Potasu (K), %, najwyżej	0,005	0,01	0,02	nie oznacza się
k) Wapnia (Ca), %, najwyżej	0,020	0,025	0,05	0,05
l) Arsenu (As), %, najwyżej	0,0001	0,0001	0,001	0,0004
ł) Ołowiu (Pb), %, najwyżej	0,003	0,005	0,01	0,005
m) Kadmu (Cd), %, najwyżej	0,002	0,003	0,005	0,005
n) Miedzi (Cu), %, najwyżej	0,0003	0,0005	0,0008	0,0008 ¹⁾
o) Substancji redukujących nadmanganian potasowy, %, najwyżej	0,005 ²⁾	nie oznacza się	nie oznacza się	0,02 ²⁾

Wyniki analizy chemicznej w zestawieniu z wartościami podanymi w tablicy należy zaokrąglić, zgodnie z PN-70/N-02120.

¹⁾ Zawartość miedzi w gatunku „oczyszczony”, przeznaczonym dla przemysłu akumulatorowego nie powinna przekraczać 0,0005%.

²⁾ W przeliczeniu na żelazo.

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

Tlenek cynkowy należy pakować, znakować i przechowywać zgodnie z PN-70/C-80001; rodzaj opakowania wg PN-70/C-80001 tabl. 2 lp. 2 e.

Na życzenie odbiorcy dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania.

5. BADANIA

5.1. Pobieranie próbek. Próbki należy pobierać zgodnie z PN-70/C-80047. Masa średniej próbki laboratoryjnej powinna wynosić co najmniej 500 g.

5.2. Rodzaje i opis badań

5.2.1. Sprawdzenie tożsamości

a) Tlenek cynkowy żółknie po silnym ogrzaniu, bieleje po ochłodzeniu.

b) 0,1 g substancji rozpuścić w 3 cm³ 10-procentowego kwasu solnego i dodać kroplami 15-procentowy roztwór wodorotlenku sodowego do rozpuszczenia się początkowo powstającego osadu. Następnie dodać 5 kropli 20-procentowego roztworu siarczku sodowego, powinien powstać biały osad.

5.2.2. Oznaczanie zawartości tlenku cynkowego

5.2.2.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny cz.d.a. (1,18), roztwór 1+1.
b) Amoniak cz.d.a. (0,91), roztwór 1+4.

c) Roztwór buforowy: 136 g octanu sodowego cz.d.a. rozpuścić w wodzie, przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

d) Cynk metaliczny (99,99% Zn).

e) Oranż ksylenolowy (mieszanka z chlorkiem sodowym w stosunku 1:100).

f) Wersenian dwusodowy cz.d.a., roztwór 0,05M: 18,60 g wersenianu dwusodowego rozpuścić w wodzie, przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Nastawianie miana: około 0,1 g metalicznego cynku rozpuścić w 5 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) w kolbie stożkowej pojemności 200 cm³, rozcieńczyć wodą do objętości około 50 cm³, dodać roztworu amoniaku do uzyskania pH 3 ÷ 5, a następnie 20 cm³ roztworu buforowego i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego wobec oranżu ksylenolowego do zmiany barwy z czerwono-fioletowej na czysto żółtą.

Miano wersenianu dwusodowego (*K*) obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{m}{V}$$

w którym:

m — odważka cynku, g,

V — objętość roztworu wersenianu dwusodowego użytego do miareczkowania, cm³.

5.2.2.2. Wykonanie oznaczania. 1,5 g próbki wysuszonej do stałej masy w temperaturze $105 \div 110^\circ\text{C}$ i zważonej z dokładnością do 0,0002 g umieścić w zlewce pojemności 150 cm³, rozpuścić w 15 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

50 cm³ roztworu przenieść do zlewki pojemności 250 cm³, dodać kroplami roztworu amoniaku (1+4) do uzyskania pH $3 \div 5$, 10 cm³ roztworu buforowego, szczyptę oranżu ksylenolowego i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy z czerwono-fioletowej na czysto żółtą.

Zawartość tlenu cynkowego (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 1,2447}{m} \cdot 100$$

w którym:

V — objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania, cm³,

K — miano roztworu wersenianu dwusodowego wyrażone w gramach cynku na 1 cm³,

1,2447 — mnożnik przeliczeniowy cynku na tlenek cynkowy,

m — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 0,2%.

5.2.3. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w kwasie solnym. Odważyć 10 g próbki w przypadku gatunków cz. i ocz. oraz 25 g próbki w przypadku gatunków ch.cz. i cz.d.a., z dokładnością do 0,01 g, umieścić w zlewce pojemności 400 cm³ i rozmieszać z 150 cm³ wody. Następnie dodać odpowiednio 150 cm³ lub 300 cm³ kwasu solnego (1,12) i ogrzewać na łaźni wodnej przez 30 min. Osad odsączyć przez szklany tygiel, przemyć kilka razy gorącą wodą do zaniku reakcji na jon Cl^- , wysuszyć w temperaturze 105°C do stałej masy i zważyć.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w kwasie solnym w procentach (X) obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{b}{m} \cdot 100$$

w którym:

b — masa osadu, g,

m — odważka próbki, g.

5.2.4. Oznaczanie zawartości siarczanów. 1 g próbki odważonej z dokładnością do 0,0002 g umieścić w zlewce pojemności 150 cm³, rozpuścić w 6 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) i wykonać oznaczanie wg PN-68/C-04519 p. 2.4.3, sposób A.

Do roztworów porównawczych dodać:

dla odczynnika ch.cz. — 0,05 mg SO_4^{2-} ,

dla odczynnika cz.d.a. — 0,1 mg SO_4^{2-} ,

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

dla odczynnika ocz. — 0,5 mg SO_4^{2-} .

5.2.5. Oznaczanie zawartości chlorków. 1 g próbki odważonej z dokładnością do 0,0002 g, umieścić w zlewce pojemności 150 cm³, rozpuścić w 6 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1) i wykonać oznaczanie wg PN-68/C-04518 sposobem A.

Do roztworów porównawczych dodać:

dla odczynników ch.cz. i cz.d.a. — 0,02 mg Cl^- ,

dla odczynnika cz. — 0,04 mg Cl^- ,

dla odczynnika ocz. — 0,1 mg Cl^- .

5.2.6. Oznaczanie zawartości azotanów

5.2.6.1. Aparatura. Fotometr lub fotokolorometr z kompletnym wyposażeniem.

5.2.6.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy cz.d.a. (1,84), roztwór 1+1.

b) Roztwór dwufenyloaminy: 0,5 g dwufenyloaminy rozpuścić w 100 cm³ kwasu siarkowego (1,84) i 20 cm³ wody.

c) Roztwór wzorcowy zawierający jony NO_3^- , przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 1:99.

1 cm³ rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg NO_3^- .

5.2.6.3. Wykonanie oznaczania. 1 g próbki odważonej z dokładnością do 0,0002 g umieścić w zlewce pojemności 150 cm³ i rozpuścić w 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego. Roztwór przenieść do cylindra pojemności 50 cm³, dodać 5 cm³ roztworu dwufenyloaminy i uzupełnić wodą do kreski. Równocześnie przygotować roztwory porównawcze zawierające w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz:

dla odczynnika ch.cz. — 0,01 mg NO_3^- ,

dla odczynnika cz.d.a. — 0,05 mg NO_3^- ,

dla odczynnika cz. — 0,1 mg NO_3^-

i wykonać porównanie zabarwienia na fotometrze lub fotokolorometrze.

Badany tlenek cynkowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zabarwienie badanego roztworu nie będzie intensywniejsze od roztworu wzorcowego.

5.2.7. Oznaczanie zawartości żelaza

5.2.7.1. Aparatura. Fotometr lub fotokolorometr z kompletnym wyposażeniem.

5.2.7.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny cz.d.a. (1,18).

b) Nadsiarczan amonowy cz.d.a.

c) Rodanek potasowy cz.d.a., roztwór butanolowy: 10 g rodanku potasowego umieścić w zlewce pojemności 150 cm³, rozpuścić w 10 cm³ wody i ogrzać do temperatury $25 \div 30^\circ\text{C}$. Przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić n-butanolem do 100 cm³ i silnie wytrząsać do zaniku zmętnienia.

d) Roztwór wzorcowy żelaza (Fe^{3+}), przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 1:99.

1 cm³ rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg Fe^{3+} .

5.2.7.3. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 6 rozdzielaczy odmierzyć za pomocą mikrobiurety kolejno 0; 0,5; 1; 2; 3 i 5 cm³ roztworu wzorcowego żelaza. Następnie dodać po 10 cm³ wody, 4 cm³ kwasu solnego (1,18), około 30 mg nadsiarczanu amonowego

i 15 cm³ roztworu rodanku potasowego. Roztwory dobrze wytrząsać przez 3 min. Warstwy butanolowe oddzielić, przelać do kuwety odpowiedniej grubości i zmierzyć ekstynkcję stosując filtr o maksymalnej przepuszczalności około 470 nm. Jako porównawczy należy stosować roztwór, do którego nie dodano wzorcowego roztworu żelaza.

Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

5.2.7.4. Wykonanie oznaczania. 5 g próbki odważonej z dokładnością do 0,001 g w przypadku gatunków cz. i ocz. oraz 10 g próbki odważonej z dokładnością do 0,01 g w przypadku gatunków ch.cz. i cz.d.a., umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, zwilżyć 10 cm³ wody i rozpuścić odpowiednio w 20 cm³ lub 40 cm³ kwasu solnego (1,18). Roztwór przenieść do rozdzielacza, dodać około 30 mg nadsiarczanu amonowego i 15 cm³ roztworu rodanku potasowego. Dalej postępować wg 5.2.7.3.

Zawartość żelaza (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{m} \cdot 100$$

w którym:

b — zawartość żelaza odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m — odważka próbki, g.

5.2.8. Oznaczanie zawartości manganu

5.2.8.1. Aparatura. Fotometr lub fotokolorymetr z kompletnym wyposażeniem.

5.2.8.2. Odczynniki i roztwory

a) Mieszanina kwasów: 100 cm³ kwasu azotowego cz.d.a. (1,4) umieścić w zlewce pojemności 2 dm, dodać 70 cm³ kwasu ortofosforowego cz.d.a. (1,05) i 830 cm³ wody, ogrzać do wrzenia. Ostrożnie gotować przez 10 min do odpędzenia tlenków azotu i ochłodzić.

b) Nadsiarczan amonowy cz.d.a.

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

d) Roztwór wzorcowy manganu (Mn²⁺) przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 1:99. 1 cm³ rozcieńczonego roztworu zawiera 0,01 mg Mn²⁺.

5.2.8.3. Wykonanie oznaczania. 1 g próbki w przypadku gatunków cz.d.a. i cz. oraz 2 g w przypadku gatunku ch.cz. odważyć z dokładnością do 0,0002 g, umieścić w zlewce pojemności 150 cm³ i rozpuścić w

15 cm³ mieszaniny kwasów. Dodać około 1 g nadsiarczanu amonowego, 0,2 cm³ roztworu azotanu srebra i wymieszać. Przenieść do probówki z płaskim dnem o przekroju około 20 mm i ogrzewać na łaźni wodnej przez 10 min. Następnie roztwór ochłodzić. Równocześnie przygotować roztwory porównawcze zawierające te same ilości odczynników jak w próbce badanej oraz:

dla odczynnika ch.cz. — 0,002 mg MN²⁺,

dla odczynnika cz.d.a. — 0,005 mg MN²⁺,

dla odczynnika cz. — 0,01 mg Mn²⁺,

ogrzewać na łaźni wodnej przez 10 min i ochłodzić.

Pomiar ekstynkcji badanej próbki należy wykonać w kuwetach o odpowiedniej grubości przy długości fali 530 nm w odniesieniu do roztworu wzorcowego.

Badany tlenek cynkowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zabarwienie roztworu dwóch równoległych oznaczeń nie jest silniejsze od roztworu wzorcowego.

5.2.9. Oznaczanie sodu, potasu i wapnia

5.2.9.1. Aparatura. Fotometr płomieniowy.

5.2.9.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny cz.d.a. (1,18), roztwór 25-procentowy.

b) Roztwór wzorcowy sodu przygotowany wg PN-68/C-06500. 100 cm³ roztworu wzorcowego zawiera 0,1 g sodu. Przenieść 10 cm³ roztworu wzorcowego do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Tak przygotowany roztwór zawiera 0,01 g sodu w 100 cm³ roztworu.

c) Roztwór wzorcowy potasu przygotowany wg PN-68/C-06500. 100 cm³ roztworu wzorcowego zawiera 0,1 g potasu. Przenieść 10 cm³ roztworu wzorcowego do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Tak przygotowany roztwór zawiera 0,01 g potasu w 100 cm³ roztworu.

d) Roztwór wzorcowy wapnia przygotowany wg PN-68/C-06500. 100 cm³ roztworu wzorcowego zawiera 0,1 g wapnia. Przenieść 10 cm³ roztworu wzorcowego do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Tak przygotowany roztwór zawiera 0,01 g wapnia w 100 cm³ roztworu.

Roztwory wzorcowe należy przechowywać w naczyniach polietylenowych.

5.2.9.3. Krzywe wzorcowe. Do kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ odmierzyć ilości roztworów wg tabl. 2.

Tablica 2

Nr roztworu	Liczba cm ³ roztworu 0,01 g/100 cm ³ do sporządzenia wzorców w objętości 100 cm ³			Zawartość jonów roztworów wzorcowych g/100 cm ³		
	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺
1	1	0,5	1	0,0001	0,0005	0,0001
2	2,5	1	2,5	0,00025	0,0001	0,00025
3	5	2	5	0,0005	0,0002	0,0005
4	7,5	3	7,5	0,00075	0,0003	0,00075

Zawartość kolb pomiarowych dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Mierzyć kolejno emisję sodu, potasu i wapnia na fotometrze płomieniowym.

Z uzyskanych wyników sporządzić krzywe w zależności od natężenia emisji, od stężenia sodu, potasu i wapnia, załączając do wykresów dane określające ciśnienie powietrza, acetyleny i wartość zastosowanej przysłony. Przy każdym wyniku należy uwzględnić poprawkę wynikającą z fotometrowania wody użytej do przygotowania wzorców.

Zaleca się następujące warunki fotometrowania:

— analizę prowadzić w płomieniu acetylenowo-powietrznym (ciśnienie powietrza 0,4, ciśnienie acetyleny 45 mm H₂O), rozpylacz o średnicy otworu 0,4 mm, przy zmianie rozpylacza odpowiednio dobrać ciśnienie gazu.

— położenie regulatora czułości galwanometru: przy oznaczaniu zawartości wapnia i potasu — 1 X, przy oznaczaniu zawartości sodu — 10 X,

— przysłona przy oznaczaniu zawartości wapnia i potasu 30 mm.

5.2.9.4. Wykonanie oznaczania. 1 g próbki umieścić w zlewce pojemności 150 cm³ i rozpuścić w 10 cm³ roztworu kwasu solnego. Roztwór odparować do sucha, pozostałość rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Mierzyć emisję sodu, wapnia i potasu na fotometrze płomieniowym zgodnie z 5.2.9.3. Po odjęciu od odczytanych wyników natężenia emisji wody (ślepej próby) nanieść wartość na sporządzoną krzywą wzorcową.

Zawartość sodu (X_1), potasu (X_2) i wapnia (X_3) obliczyć w procentach wg wzorów

$$X_1 = \frac{b_1}{m} \cdot 100$$

$$X_2 = \frac{b_2}{m} \cdot 100$$

$$X_3 = \frac{b_3}{m} \cdot 100$$

w których:

b_1 — ilość sodu odczytana z krzywej wzorcowej, g,

b_2 — ilość potasu odczytana z krzywej wzorcowej, g,

b_3 — ilość wapnia odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m — odważka próbki, g.

5.2.10. Oznaczanie zawartości arsenu. 1 g próbki odważonej z dokładności do 0,0002 g wsypać do kolby stożkowej pojemności 100 cm³, zwilżyć 20 cm³ wody, rozpuścić w jak najmniejszej ilości kwasu solnego (1,18) i wykonać oznaczanie wg PN-75/C-04511.

Do roztworów porównawczych dodać:

dla odczynnika ch.cz. — 0,001 mg As³⁺,

dla odczynnika cz.d.a. — 0,001 mg As³⁺,

dla odczynnika cz. — 0,01 mg As³⁺,

dla odczynnika ocz. — 0,004 mg As³⁺.

5.2.11. Oznaczanie zawartości ołowiu i kadmu

5.2.11.1. Aparatura. Polarograf z kompletnym wyposażeniem.

5.2.11.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny cz.d.a. (1,18) i roztwór 1+1.

b) Kwas azotowy cz.d.a. (1+4), roztwory 1+1 i 1+3.

c) Chloran potasowy cz.d.a., roztwór nasycony lub 30-procentowy roztwór nadtlenu wodoru.

d) Żelatyna, roztwór 0,5-procentowy.

e) Wzorcowe roztwory ołowiu:

Roztwór A. 1 g ołowiu o zawartości co najmniej 99,99% Pb w postaci drobnych wiórków umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 cm³ i rozpuścić w 25 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+3) lekko podgrzewając. Po rozpuszczeniu roztwór odparować pod szkiełkiem zegarkowym do objętości 2 ÷ 3 cm³, ochłodzić, dodać 5 cm³ kwasu solnego (1,18) i ostrożnie odparować do sucha. Kolbę ochłodzić, a zawartość kolby rozpuścić w 100 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) lekko podgrzewając. Po rozpuszczeniu roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, dodać 200 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), ochłodzić, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu A zawiera 1 mg ołowiu.

Roztwór B. 50 cm³ roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dodać 100 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu B zawiera 0,1 mg ołowiu.

Roztwór C. 50 cm³ roztworu B przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, dodać 50 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu C zawiera 0,025 mg ołowiu.

f) Wzorcowe roztwory kadmu:

Roztwór A. 1 g kadmu o zawartości co najmniej 99,97% Cd w postaci drobnych wiórków umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 cm³ i rozpuścić w 20 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1) lekko podgrzewając. Po rozpuszczeniu roztwór odparować pod szkiełkiem zegarkowym do objętości 2 ÷ 3 cm³, ochłodzić, dodać 5 cm³ kwasu solnego (1,18) i ostrożnie odparować do sucha. Kolbę ochłodzić, a zawartość kolby rozpuścić w 100 cm³ wody. Po rozpuszczeniu roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ roztworu A zawiera 1 mg kadmu.

Roztwór B. 50 cm³ roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu B zawiera 0,1 mg kadmu.

Roztwór C. 50 cm³ roztworu B przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu C zawiera 0,025 mg kadmu.

5.2.11.3. Wykonanie oznaczania. 20 g próbki odważonej z dokładnością do 0,01 g umieścić w zlewce pojemności 400 cm³, dodać około 25 cm³ wody i rozpuszczać w 100 cm³ roztworu kwasu solnego dodawanego porcjami, stale mieszając. Roztwór ogrzać do całkowitego rozpuszczenia próbki. Pod koniec rozpuszczania dodać kilka kropli roztworu chloranu potasowego, a następnie zagotować. Ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, uzupełnić wodą do kreski. Odmierzyć po 50 cm³ otrzymanego roztworu do dwóch zlewek pojemności 250 cm³.

Do pierwszej zlewki dodać taką ilość wzorcowych roztworów ołowiu i kadmu, aby wysokość fal odpowiadająca ilościom dodanych roztworów znajdowała się w zakresie 0,8 ÷ 1,2 wysokości fali badanej próbki.

Do drugiej zlewki dodać wzorcowe roztwory ołowiu i kadmu w ilościach dokładnie dwa razy większych od ilości dodanych do pierwszej zlewki.

Roztwory ostrożnie odparować do sucha, pozostałość ochłodzić, a następnie rozpuścić w 15 cm³ wody. Otrzymane roztwory przenieść do kolb pomiarowych pojemności 25 cm³, do każdej kolby dodać po 1 cm³ roztworu żelatyny, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Część roztworów przenieść do naczynek polarograficznych, odpowietrzyć i wykonać rejestrację fali ołowiu w zakresie potencjałów od -0,3 do -0,6 V oraz fali kadmu w zakresie potencjałów od -0,5 do -0,9 V w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej (NEK).

Zawartość ołowiu lub kadmu w tlenku cynkowym (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(2H_1 - H_2) \cdot b}{m \cdot (H_2 - H_1)} \cdot 100$$

w którym:

- H_1 — wysokość fali badanego roztworu z mniejszą ilością dodanego roztworu wzorcowego, mm,
- H_2 — wysokość fali badanego roztworu z większą ilością dodanego roztworu wzorcowego, mm,
- b — zawartość ołowiu lub kadmu w roztworze wzorcowym dodanym do pierwszej zlewki, g,
- m — odważka próbki, g.

5.2.12. Oznaczanie zawartości miedzi

5.2.12.1. Aparatura. Fotometr lub fotokolorymetr z kompletnym wyposażeniem.

5.2.12.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy cz.d.a. (1,4).
- b) Kwas solny cz.d.a. (1,18), roztwór 1+1.
- c) Chloran potasowy, cz.d.a., roztwór nasycony.
- d) Chloroform destylowany w temperaturze 61°C.
- e) Siarczan sodowy cz.d.a. bezwodny.
- f) Winian sodowo-potasowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- g) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- h) Cyjanek potasowy, cz.d.a.
- i) Dwuetylodwutiokarbaminian ołowiu cz.d.a., roztwór chloroformowy: 0,2 g octanu ołowiu ro-

puścić w wodzie, dodać 10 cm³ roztworu winianu sodowo-potasowego, roztworu wodorotlenku sodowego do reakcji zasadowej oraz 1 ÷ 2 kryształków cyjanu potasowego. Po dodaniu każdego odczynnika roztwór wymieszać. Następnie dodać 0,25 g dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego rozpuszczonego w wodzie, powstały biały osad ekstrahować 500 cm³ chloroformu. Otrzymany roztwór chloroformowy przemyć przez wytrząsanie wodą podwójnie destylowaną. Po rozdzielaniu się warstw przesączyć warstwę chloroformową przez suchy sącdek. Roztwór dwuetylodwutiokarbaminianu ołowiu uzupełnić chloroformem do objętości 2 dm³ i przechowywać w butli z ciemnego szkła.

j) Wzorcowe roztwory miedzi:

Roztwór A. 1 g miedzi o zawartości co najmniej 99,99% Cu umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 cm³ i rozpuścić w 25 cm³ kwasu azotowego (1,4). Po rozpuszczeniu wygotować tlenki azotu. Roztwór ochłodzić i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu A zawiera 1 mg miedzi.

Roztwór B. 100 cm³ roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, dodać 200 cm³ kwasu solnego (1,18), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu B zawiera 0,1 mg miedzi.

Roztwór C. 50 cm³ roztworu B przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dodać 80 cm³ kwasu solnego (1,18), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu C zawiera 0,01 mg miedzi.

Roztwór C należy przygotować w dniu przeprowadzania analizy.

5.2.12.3. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 5 rozdzielaczy pojemności 100 cm³ odmierzyć za pomocą mikrobiurety kolejno: 0; 0,5; 1; 3 i 5 cm³ wzorcowego roztworu miedzi C. Do każdego rozdzielacza dodać 24 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) i uzupełnić wodą do objętości 50 cm³, a następnie dodać po 10 cm³ chloroformowego roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu ołowiu i wytrząsać przez 3 min. Warstwy chloroformowe oddzielić, umieścić w zlewkach pojemności 100 cm³, dodać po 2 g bezwodnego siarczanu sodowego i przykryć szkiełkiem zegarkowym. Ekstrakcję powtórzyć dwukrotnie używając każdorazowo po 10 cm³ chloroformowego roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu ołowiu. Połączone ekstrakty przenieść do kolb pomiarowych pojemności 50 cm³, uzupełnić do kreski chloroformem i wymieszać. Część roztworu przelać do kuwety odpowiedniej grubości i zmierzyć ekstynkcję stosując filtr o maksymalnej przepuszczalności około 420 nm. Jako porównawczy należy stosować roztwór, do którego nie dodano wzorcowego roztworu miedzi.

Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywe wzorcowe.

5.2.12.4. Wykonanie oznaczania. 20 g próbki odważonej z dokładnością do 0,01 g umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 cm³, rozpuścić w 100 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), dodając kilka razy po

5 do 6 kropli roztworu chloranu potasowego i odparować do objętości około 40 cm³. Roztwór ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Odmierzyć 50 cm³ otrzymanego roztworu do rozdzielacza, dodać 10 cm³ chloroformowego roztworu dwuetylodwutio-karbaminianu ołowiawego i dalej postępować wg 5.2.12.3.

Zawartość miedzi (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{b}{m} \cdot 100$$

w którym:

- b — zawartość miedzi odczytana z krzywej wzorowej, g,
- m — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

5.2.13. Oznaczanie substancji redukujących nadmanganian potasowy

5.2.13.1. Odczynniki i roztwory.

- a) Kwas siarkowy, roztwory: 2N i 25-procentowy.
- b) Siarczan żelazawy (FeSO₄ · 7H₂O), roztwór: 2,98 g siarczanu żelazawego rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu zawiera 0,0005585 g żelaza.

- c) Nadmanganian potasowy, roztwór około 0,01N. Nastawianie miana nadmanganianu potasowego: odmierzyć 25 cm³ roztworu siarczanu żelazawego do kolby stożkowej pojemności 200 cm³, dodać 10 cm³ 2N roztworu kwasu siarkowego, ogrzać do temperatury 70°C i miareczkować roztworem nadmanganianu potasowego do słabo różowego zabarwienia.

Miano roztworu nadmanganianu potasowego (K) obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{m}{V}$$

w którym:

- m — ilość żelaza w roztworze siarczanu żelazawego pobrana do miareczkowania, g,
- V — objętość roztworu nadmanganianu potasowego zużytego do miareczkowania, cm³.

5.2.13.2. Wykonanie oznaczenia. 125 cm³ 25-procentowego roztworu kwasu siarkowego zadać roztworem nadmanganianu potasowego do słabo różowego zabarwienia. Odważyć 10 g tlenku cynkowego z dokładnością do 0,001 g i porcjami, stale mieszając, wsypać do roztworu kwasu siarkowego. Po całkowitym rozpuszczeniu próbki miareczkować na gorąco (70°C) mianowanym roztworem nadmanganianu potasowego do słabo różowego zabarwienia. Roztwór powinien być klarowny, a zabarwienie nie może zniknąć w ciągu 1 min.

Zawartość substancji redukujących nadmanganian potasowy w przeliczeniu na żelazo (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K}{m} \cdot 100$$

w którym:

- V — objętość roztworu nadmanganianu potasowego zużytego do miareczkowania, cm³,
- K — ilość żelaza odpowiadająca 1 cm³ roztworu nadmanganianu potasowego, g,
- m — odważka próbki, g.

Badany tlenek cynkowy oczyszczony odpowiada wymaganiom normy, jeżeli ilość zużytego roztworu nadmanganianu potasowego nie przekracza 3,5 cm³.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Istotne zmiany w stosunku do BN-66/6191-58

- a) wprowadzono dodatkowo gatunki: chemicznie czysty i oczyszczony.
- b) wprowadzono dodatkowo wymagania dotyczące zawartości kadmu, miedzi, wapnia i substancji redukujących nadmanganian potasowy,
- c) wprowadzono oddzielne wymagania dotyczące zawartości sodu i potasu,

- d) skreślono metodę miareczkową oznaczania ołowiu,
- e) zmieniono częściowo metodę polarograficzną oznaczania ołowiu.

2. Odpowiedniki w normach zagranicznych

NRD TGL 8416-60
Węgry MNOS 23754-55
ZSRR ГОСТ 10262-62

3. Uwagi do wydania III — uaktualniono normy związane.