

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-76
	Odczynniki Fluorek wapniowy	6191-146
		Grupa katalogowa X 51

1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest fluorek wapniowy stosowany jako odczynnik chemiczny.

Fluorek wapniowy ma:

- a/ wzór chemiczny  $\text{CaF}_2$ ,  
b/ masę cząsteczkową: 78,08.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości głównego składnika i zanieczyszczeń, norma ustala dwa gatunki fluoru wapniowego oznaczone:

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

2.2. Przykład oznaczenia fluoru wapniowego czystego do analizy:

FLUOREK WAPNIOWY cz. d. a. BN-76/6191-146

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Fluorek wapniowy powinien mieć postać białego, drobnokrystalicznego proszku, bardzo trudno rozpuszczalnego w wodzie, słabo rozpuszczalnego w kwasach mineralnych.

3.2. Wymagania fizyczne i chemiczne - wg tabl. 1.

Tablica 1

Wymagania	cz. d. a.	cz.
a/ Zawartość fluoru wapniowego $\text{CaF}_2$ , %, nie mniej niż	99	98
b/ Chlorków $\text{Cl}$ , %, nie więcej niż	0,003	0,005
c/ Siarczanów $\text{SO}_4^{2-}$ , %, nie więcej niż	0,01	0,02
d/ Węglanów $\text{CO}_3^{2-}$ , %, nie więcej niż	wg 5.3.4	wg 5.3.4
e/ Azotu całkowitego $\text{N}$ , %, nie więcej niż	0,01	0,03

cd. tabl. 1

Wymagania	cz. d. a.	cz.
f/ Metali ciężkich $\text{Cu}^{2+}$ , %, nie więcej niż	0,002	0,01
g/ Żelaza $\text{Fe}^{3+}$ , %, nie więcej niż	0,002	0,005
h/ Krzemu $\text{Si}$ , %, nie więcej niż	0,05	0,1

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

Fluorek wapniowy należy pakować, przechowywać i transportować zgodnie z PN-70/C-80001.

Rodzaj opakowania: stoiki z nakrętkami z tworzywa sztucznego i podkładką polietylenową lub tekturową i pergaminową.

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

Klasa niebezpieczeństwa - wg RID = V.

Na życzenie odbiorców dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania, jeżeli przeprowadzone próby wykazą, że zabezpieczono produkt w sposób nie gorszy od podanych opakowań.

5. BADANIA5.1. Rodzaje badań

- a/ Oznaczanie zawartości fluoru wapniowego /3.2a/  
b/ Oznaczanie zawartości chlorków /3.2b/  
c/ Oznaczanie zawartości siarczanów /3.2c/  
d/ Oznaczanie zawartości węglanów /3.2d/  
e/ Oznaczanie zawartości azotu ogólnego /3.2e/  
f/ Oznaczanie zawartości metali ciężkich  $\text{Cu}$  /3.2f/  
g/ Oznaczanie zawartości żelaza /3.2g/  
h/ Oznaczanie zawartości krzemu /3.2h/.

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

Zgłoszona przez Polskie Odczynniki Chemiczne  
Ustanowiona przez Dyrektora Przedsiębiorstwa Przemysłowo-Handlowego Polskie Odczynniki Chemiczne  
dnia 14 maja 1976 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji od dnia 1 stycznia 1977 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 19/1976 poz. 68)

- a/ wielkość partii: 500 kg,  
 b/ wielkość próbki pierwotnej: 100 g,  
 c/ liczba próbek jednostkowych - wg tabl. 2.

Tablica 2

Liczba opakowań jednostkowych w partii	Liczba próbek jednostkowych
do 15	5
16 ÷ 25	7
26 ÷ 63	8
64 ÷ 100	9
101 ÷ ponad	10

d/ wielkość próbki ogólnej - równa iloczynowi wielkości próbki pierwotnej i liczby próbek jednostkowych,

e/ wielkość średniej próbki laboratoryjnej: 200 g.

### 5.3. Opis badań

#### 5.3.1. Oznaczanie zawartości fluorku wapniowego /CaF<sub>2</sub>/

##### 5.3.1.1. Odczynniki i roztwory

- a/ Amoniak cz. d. a. , 25-procentowy roztwór wodny.  
 b/ Kwas borny cz. d. a. , 3-procentowy roztwór.  
 c/ Kwas solny cz. d. a. 1, 12.  
 d/ Błękit metylotymolowy wsk.  
 e/ Wersenian dwusodowy cz. d. a. , 0,05 M roztwór przygotowany wg PN-68/C-04950.  
 f/ Chlorek sodowy cz. d. a.

5.3.1.2. Wykonanie oznaczenia. Około 0,1200 g badanego fluorku wapniowego rozpuścić w kolbie pojemności 250 cm<sup>3</sup>, dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu bornego, 2 cm<sup>3</sup> kwasu solnego i ogrzewać na łaźni wodnej. Roztwór ochłodzić, uzupełnić objętość wodą do 50 cm<sup>3</sup>, dodać z biurety 25 cm<sup>3</sup> roztworu wersenianu dwusodowego, 20 cm<sup>3</sup> roztworu amoniaku i następnie, po dodaniu szczypty wskaźnika, dalej miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy roztworu z niebieskiej na szarą.

Zawartość procentową fluorku wapniowego /X/ obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot 0,003904 \cdot 100}{m}$$

w którym:

- V - objętość ściśle 0,05 M roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania cm<sup>3</sup>,  
 m - odważka badanego fluorku wapniowego, g,  
 0,003904 - ilość fluorku wapniowego /CaF<sub>2</sub>/ odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> ściśle 0,05 M roztworowi wersenianu dwusodowego.

#### 5.3.2. Oznaczanie zawartości /Cl<sup>-</sup>/

##### 5.3.2.1. Odczynniki i roztwory

- a/ Kwas azotowy cz. d. a. 1, 15.  
 b/ Kwas borny cz. d. a. , 3-procentowy roztwór.

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

d/ Roztwór wzorcowy zawierający jony Cl<sup>-</sup> przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony wodą w stosunku 10+990. 1 cm<sup>3</sup> rozcieńczonego roztworu zawiera 0.01 mg Cl<sup>-</sup>.

5.3.2.2. Wykonanie oznaczenia. 1,00 g badanego fluorku wapniowego rozpuścić w 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu bornego i w 15 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego ogrzewając na łaźni wodnej.

Roztwór ochłodzić, uzupełnić wodą do objętości 40 cm<sup>3</sup> i dodać 1 cm<sup>3</sup> roztworu azotanu srebra.

Badany fluorek wapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli opalizacja powstała po upływie 10 min nie będzie intensywniejsza od opalizacji roztworu porównawczego przygotowanego równocześnie i zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz:

- dla odczynnika cz. d. a. - 0,03 mg Cl<sup>-</sup>,  
 dla odczynnika cz. - 0,05 mg Cl<sup>-</sup>.

#### 5.3.3. Oznaczanie zawartości siarczanów /SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/

##### 5.3.3.1. Odczynniki i roztwory

- a/ Amoniak cz. d. a. , 25-procentowy roztwór wodny.  
 b/ Chlorek borowy cz. d. a. , 20-procentowy roztwór.  
 c/ Kwas borny cz. d. a. , 3-procentowy roztwór.  
 d/ Kwas solny cz. d. a. , 1, 12.  
 e/ Roztwór wzorcowy zawierający jony SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony wodą w stosunku 10:990. 1 cm<sup>3</sup> rozcieńczonego roztworu zawiera 0,01 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

5.3.3.2. Wykonanie oznaczenia. 0,50 g badanego fluorku wapniowego rozpuścić w 10 cm<sup>3</sup> kwasu bornego i 15 cm<sup>3</sup> kwasu solnego ogrzewać na łaźni wodnej. Roztwór ochłodzić i zneutralizować roztworem amoniaku na pehametrze do pH = 1,2 i uzupełnić objętość roztworu wodą do 46 cm<sup>3</sup>. Następnie dodać 0,5 cm<sup>3</sup> kwasu solnego i 5 cm<sup>3</sup> chlorku borowego.

Badany fluorek wapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zmętnienie roztworu badanego powstałe po upływie 1 godz nie będzie intensywniejsze od zmętnienia roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie, zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników:

- dla odczynnika cz. d. a. - 0,05 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  
 dla odczynnika cz. - 0,10 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

5.3.4. Oznaczanie zawartości węglanów /CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/. 0,20 g badanego fluorku wapniowego zwilżyć w parownicy platynowej 3 cm<sup>3</sup> kwasu octowego cz. d. a. rozcieńczonego /1,04/. Badany fluorek wapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli pod wpływem kwasu nie wydzielają się pęcherzyki gazu.

#### 5.3.5. Oznaczanie zawartości azotu ogólnego /N/

##### 5.3.5.1. Odczynniki i roztwory

- a/ Kwas borny cz. d. a. , 3-procentowy roztwór.  
 b/ Kwas solny cz. d. a. 1, 12.

c/ Wodorotlenek sodowy cz. d. a. , 20-procentowy roztwór i 10-procentowy roztwór nie zawierający  $\text{NH}_4$  wg PN-68/C-06500.

d/ Stop Dewarda cz. d. a.

e/ Roztwór wzorcowy zawierający azot, przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 10+990.  $1 \text{ cm}^3$  rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg N.

5.3.5.2. Wykonanie oznaczania. 1,00 g badanego fluoru wapniowego umieścić w kolbie pojemności  $100 \text{ cm}^3$ , rozpuścić w roztworze zawierającym  $20 \text{ cm}^3$  kwasu borowego,  $15 \text{ cm}^3$  kwasu solnego i  $10 \text{ cm}^3$  wody, ogrzewając na wrzącej łaźni wodnej. Roztwór ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności  $50 \text{ cm}^3$  i uzupełnić objętość wodą do kreski. Roztwór A. Roztwór zachować do dalszego oznaczania zawartości żelaza - wg 5.2.9.  $25 \text{ cm}^3$  roztworu A /0,5 g preparatu/ umieścić w kolbie aparatu destylacyjnego, rozcieńczyć wodą do objętości  $150 \text{ cm}^3$  i dalej wykonać oznaczenie wg PN-68/C-04527 p. 2. 4.

Badany fluorek wapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe żółte zabarwienie roztworu badanego nie będzie intensywniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie i zawierającego te same ilości odczynników oraz:

dla odczynnika cz. d. a. - 0,05 mg N,

dla odczynnika cz. - 0,15 mg N.

### 5.3.6. Oznaczanie zawartości metali ciężkich jako $\text{Cu}^{2+}$

#### 5.3.6.1. Odczynniki i roztwory

a/ Amoniak cz. d. a. 0,91.

b/ Woda siarkowodorowa roztwór przygotowany wg PN-68/C-06500 p. 2. 2.

c/ Kwas solny cz. d. a. 1, 12.

d/ Roztwór wzorcowy zawierający jony  $\text{Cu}^{2+}$ , przygotowany wg PN-68/C-06500 rozcieńczony w stosunku 10+990.  $1 \text{ cm}^3$  rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg  $\text{Cu}^{2+}$ .

5.3.6.2. Wykonanie oznaczania. 1,00 g badanego fluoru wapniowego przenieść do kolby pomiarowej pojemności  $100 \text{ cm}^3$ , zadać  $20 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu solnego i rozpuścić ogrzewając na wrzącej łaźni wodnej. Roztwór ochłodzić, zobojętnić roztworem amoniaku na pehametrze do  $\text{pH} = 1$ , zadać  $0,5 \text{ cm}^3$  kwasu solnego  $10 \text{ cm}^3$  wody siarkowodorowej i wymieszać.

Badany fluorek wapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe po 10 min zabarwienie w roztworze badanym nie będzie intensywniejsze od zabarwienia w roztworze wzorcowym, przygotowanym równocześnie a zawierającym w tej samej objętości te same ilości odczynników co próbka badana oraz:

dla odczynnika cz. d. a. 0,02 mg  $\text{Cu}^{2+}$ ,

dla odczynnika cz. 0,1 mg  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 5.3.7. Oznaczanie zawartości $\text{Fe}^{3+}$

5.3.7.1. Odczynniki i roztwory przygotowane wg PN-68/C-04521 p. 2. 5. 2.

5.3.7.2. Wykonanie oznaczania.  $20 \text{ cm}^3$  roztworu A przygotowanego wg 5.3.5.2 umieścić w kolbie o pojemności  $60 \text{ cm}^3$ , dodać  $10 \text{ cm}^3$  wody  $1 \text{ cm}^3$  roztworu nadsiarczanu amonu  $4 \text{ cm}^3$  roztworu rodanku amonowego.

Badany fluorek wapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli w badanym roztworze powstałe zabarwienie w ciągu 5 min nie będzie intensywniejsze od zabarwienia roztworu wzorcowego przygotowanego równocześnie i zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynnika oraz:

dla odczynnika cz. d. a. - 0,008 mg  $\text{Fe}^{3+}$ ,

dla odczynnika cz. - 0,02 mg  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 5.3.8. Oznaczanie zawartości krzemu $\text{Si}$

#### 5.3.8.1. Odczynniki i roztwory

a/ Woda redestylowana.

b/ Kwas solny cz. d. a. 1, 19 i 1, 12.

c/ Kwas siarkowy cz. d. a. 1, 84, 1 N roztwór i roztwór rozcieńczony w stosunku /1+4/.

d/ Kwas azotowy cz. d. a. , 1 N roztwór.

e/ Molibdenian amonowy cz. d. a. , 10-procentowy roztwór.

f/ Chlorek cynawy cz. d. a. , 50-procentowy roztwór w kwasie solnym cz. d. a. /1, 19/.

g/ Alkohol izoamylowy cz. d. a. , oczyszczony przez kilkakrotne przemycie w rozdzielaczu kwasem siarkowym 1 N.

h/ Fenoloftaleina wsk. 1-procentowy roztwór alkoholowy.

i/ Dwutlenek krzemu cz. d. a. , wyprażony w ciągu 3 godz w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  i ostudzony w eksykatorze.

j/ Roztwór wzorcowy, zawierający krzem, przygotowany w następujący sposób:

1 g wyprażonego dwutlenku krzemu odważyć z dokładnością do 0,0002 g i stopić w tyglu platynowym z 2 g węglanu sodowego cz. d. a. , stop rozpuścić w wodzie redestylowanej, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności  $100 \text{ cm}^3$ , dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Następnie pobrać pipetą  $10 \text{ cm}^3$  roztworu, przenieść do kolby pomiarowej pojemności  $100 \text{ cm}^3$  i uzupełnić wodą do kreski.

$1 \text{ cm}^3$  tak przygotowanego roztworu wzorcowego zawiera 0,1 mg  $\text{SiO}_2$ . Roztwór przechowywać w butelce z polietylenu.

k/ Kwas borowy cz. d. a.

#### 5.3.8.2. Aparatura

a/ Fotokolorometr.

b/ Filtr purpurowo-czerwony długości fali 750 nm.

c/ Kuwety o grubości warstwy pochłaniającej 1 cm.

d/ Pehametr.

**5.3.8.3. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** W zlewkach z polietylenu przygotować 5 roztworów roboczych zawierających 0,00, 0,05, 0,1, 0,15, 0,25, 0,3 mg SiO<sub>2</sub>, uzupełnić objętość roztworów wodą do 10 cm<sup>3</sup>, dodać do każdej zlewki po 1 cm<sup>3</sup> roztworu molibdenianu amonowego, kwasu siarkowego 1 N do uzyskania pH 1±0,1 i pozostawić na 5 min.

Następnie każdy z roztworów przenieść ilościowo do rozdzielacza, dodać 10 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego /1+4/ i dwukrotnie ekstrahować krzem porcjami po 10 cm<sup>3</sup> alkoholu izoamyłowego. Połączone ekstrakty alkoholowe przemyć 10 cm<sup>3</sup> 1 N kwasu siarkowego i po wyklarowaniu i rozdzielaniu się warstw wyciąg alkoholowy przelać do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>, uzupełnić alkoholem izoamyłowym do objętości około 90 cm<sup>3</sup>, dodać 0,1 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku cynawego i 1 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego /1,84/, uzupełnić objętość roztworu w kolbie alkoholem do kreski i wymieszać, zmierzyć absorbancję niebieskiego roztworu po upływie 10 min, stosując kuwety o grubości warstwy pochłaniającej 1 cm, filtr purpurowo-czerwony, zero fotokolorymetru nastawić na roztwór "zerowy", do którego nie dodano roztworu wzorcowego krzemu.

Dla każdego stężenia roztworu wzorcowego wykonać trzy pomiary krzywej.

Ze średnich wartości uzyskanych pomiarów sporządzić wykres wzorcowej zależności absorbancji od stężenia krzemu w mg na cm<sup>3</sup>.

**5.3.8.4. Wykonanie oznaczenia.** 1,00 g badanego fluoru wapniowego umieścić w parownicy platynowej dodać 2 g węgla sodowego i stopić w temperaturze 825 do 950°C.

Parownicę zanurzyć w zimnej wodzie w celu lepszego oddzielenia stopu od ścianek parownicy.

Stop zadać małą ilością wody i zobojętnić 0,1 N roztworem kwasu azotowego wobec fenoloftaleiny. Następnie dodać 0,1 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego i zagotować do wrzenia. Po ochłodzeniu roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup> i uzupełnić wodą do kreski.

Pobrać pipetą dla odczynnika cz. d. a. i cz. 10 cm<sup>3</sup> roztworu, przenieść do zlewki polietylenowej pojemności 50 cm<sup>3</sup>, dodać 1 g kwasu borowego, uzupełnić objętość roztworu do 25 cm<sup>3</sup>, dodać 1 cm<sup>3</sup> molibdenianu amonowego, ustalić pH roztworu do 1,4 ± 0,1 na pehametrze 1 N roztworu kwasu siarkowego i pozostawić na 5 min. Roztwór przenieść do rozdzielacza i wykonać oznaczenie zawartości krzemu w taki sam sposób jak przygotowanie krzywej wzorcowej. Otrzymane ekstrakty alkoholowe przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup>.

Dodać 0,1 cm<sup>3</sup> chlorku cynawego, 1 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego /1,84/ i uzupełnić objętość alkoholem izoamyłowym do kreski.

Zawartość krzemu /X<sub>1</sub>/ obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{a \cdot 0,4674 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot 10} = \frac{a \cdot 0,4674 \cdot 100}{m} = \frac{a \cdot 46,74}{m}$$

w którym:

a - zawartość SiO<sub>2</sub> odczytana z krzywej wzorcowej mg/cm<sup>3</sup>,

m - odważka badanego fluoru wapniowego, g,

0,4674 - mnożnik przeliczeniowy zawartości SiO<sub>2</sub> na Si.

KONIEC

#### INFORMACJE DODATKOWE

**1. Instytucja opracowująca normę** - Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe POLSKIE ODCZYNNIKI CHEMICZNE.

**2. Dotychczasowe normy.** Norma zastępuje ZN-69/MPCh/F-897, w stosunku do której wprowadzono istotne zmiany:

a/ wprowadzono oznaczenia zawartości fluoru wapniowego z niewyprażonego preparatu,

b/ ustalono zawartość żelaza i metali ciężkich zgodnie z wymaganiami zalecenia PC 3970-73,

c/ wykreślono oznaczenie strat po prażeniu i oznaczenie substancji rozpuszczalnych w wodzie,

d/ zmieniono metody oznaczania zawartości procentowej, chlorków, siarczanów, metali ciężkich, żelaza, azotu, krzemu.

Norma ZN-69/MPCh/F-897 zostaje unieważniona z dniem 1 stycznia 1977 r.

#### 3. Normy związane

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

PN-69/C-04521 Analiza chemiczna. Oznaczenie małych zawartości żelaza

PN-68/C-04527 Analiza chemiczna. Oznaczenie małych zawartości azotu

PN-67/C-04950 Analiza chemiczna. Kompleksometryczne metody oznaczania zawartości substancji podstawowej

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

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

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

#### 4. Zalecenia międzynarodowe

RWPG PC 3970-73 Реактивы. Кальций фтористый