

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	<b>BN-77</b>
	Odczynniki <b>Fluorek barowy</b>	<b>6191-149</b>
		Grupa katalogowa X 51

### 1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest fluorek barowy stosowany jako odczynnik chemiczny.

Fluorek barowy ma:

- a) wzór ogólny  $BaF_2$ ,
- b) masę cząsteczkową 175,34.

### 2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

**2.1. Gatunki.** W zależności od zawartości głównego składnika i zanieczyszczeń, ustala się dwa gatunki fluorku barowego, oznaczone:

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

**2.2. Przykład oznaczenia** fluorku barowego czystego do analizy:

FLUOREK BAROWY cz.d.a. BN-77/6191-149

### 3. WYMAGANIA

**3.1. Wymagania ogólne.** Fluorek barowy powinien mieć postać białego drobnokrystalicznego proszku, nierozpuszczalnego w wodzie, rozpuszczalnego w mieszaninie kwasu solnego lub azotowego z kwasem borowym.

**3.2. Wymagania fizyczne i chemiczne** — wg tabl. 1.

Tablica 1

Wymagania	Gatunki	
	cz.d.a.	cz.
a) Fluorku barowego ( $BaF_2$ ), %, nie mniej niż	99,0	98,0
b) Chlorków ( $Cl^-$ ), %, nie więcej niż	0,005	0,01
c) Siarczanów ( $SO_4^{2-}$ ), %, nie więcej niż	0,015	0,05

cd. tabl. 1

Wymagania	Gatunki	
	cz.d.a.	cz.
d) Żelaza ( $Fe^{3+}$ ), %, nie więcej niż	0,001	0,005
e) Miedzi ( $Cu^{2+}$ ), %, nie więcej niż	0,0025	0,005
f) Krzemu (Si), %, nie więcej niż	0,03	0,06
g) Ołowiu ( $Pb^{2+}$ ), %, nie więcej niż	0,0025	0,005

### 4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

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

Rodzaj opakowania: słoiki polietylenowe pojemności 250, 500 i 1000 g. Na życzenie odbiorców dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania, jeżeli przeprowadzone próby wykażą, że zabezpiecza ono produkt w sposób nie gorszy od ww. opakowań i ma wymiary zgodne z zasadami systemu wymiarowego opakowań.

### 5. BADANIA

#### 5.1. Rodzaj badań

- a) oznaczanie zawartości fluorku barowego (3.2a),
- b) oznaczanie zawartości chlorków (3.2b),
- c) oznaczanie zawartości siarczanów (3.2c),
- d) oznaczanie zawartości żelaza (3.2d),
- e) oznaczanie zawartości miedzi (3.2e),
- f) oznaczanie zawartości krzemu (3.2f),
- g) oznaczanie zawartości ołowiu (3.2g).

**5.2. Pobieranie próbek.** Próbki odczynnika cz.d.a. należy pobierać zgodnie z PN-70/C-80047. Przy pobieraniu próbek odczynnika w gatunku cz.

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

należy stosować wytyczne wg PN-67/C-04500, przyjmując:

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

Tablica 2

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

- wielkość średniej próbki laboratoryjnej 20 g.

### 5.3. Opis badań

#### 5.3.1. Oznaczanie zawartości fluorku barowego (BaF<sub>2</sub>)

##### 5.3.1.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny cz.d.a. (1,12).
- Kwas borny cz.d.a., roztwór 3-procentowy.
- Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 1N.
- Fluorekson wskaźnik, roztwór 0,1-procentowy.
- Wersenian dwusodowy cz.d.a., roztwór 0,05M.
- Kwas siarkowy cz.d.a. (1,84).

##### 5.3.1.2. Wykonanie oznaczania

**A. Metoda miareczkowa.** Około 0,2600 g badanego fluorku barowego, rozartego w moździerzu agatowym, rozpuścić w kolbie stożkowej pojemności 250 cm<sup>3</sup> w 1 cm<sup>3</sup> kwasu solnego i 3 cm<sup>3</sup> kwasu bornego, ogrzewając lekko na łaźni wodnej. Po rozpuszczeniu próbki uzupełnić objętość roztworu wodą do 100 cm<sup>3</sup>. Do otrzymanego roztworu, przy ciągłym mieszaniu, dodać z biurety 20 cm<sup>3</sup> wersenianu dwusodowego, 14 cm<sup>3</sup> wodorotlenku sodowego (do uzyskania pH 12,2 ÷ 12,3), kilka kropel roztworu fluoreksonu i domiareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do wyraźnego obniżenia intensywności żółtozielonej fluorescencji z powstaniem świecenia obserwowanego przy dziennym świetle na czarnym tle.

Zawartość fluorku barowego (X<sub>1</sub>) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{V_1 \cdot 0,008767 \cdot 100}{m_1} \quad (1)$$

w którym:

- V<sub>1</sub> — objętość ściśle 0,05M roztworu wersenianu dwusodowego, zużyta do miareczkowania, cm<sup>3</sup>,
- m<sub>1</sub> — odważka badanego fluorku barowego, g,

0,008767 — ilość fluorku barowego odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> ściśle 0,05M roztworu wersenianu dwusodowego, g.

**B. Metoda strącaniowa.** Około 0,5000 g badanego fluorku barowego umieścić w parownicy platynowej, dodać 0,5 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego i odparować na łaźni wodnej, później na piaskowej do odpędzenia dymów kwasu siarkowego.

Następnie powtórnie dodać 0,5 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego i odparować do sucha.

Pozostałość rozpuścić w 50 cm<sup>3</sup> gorącej wody, przenieść ilościowo na sączek i przemyć osad gorącą wodą.

Sączek z osadem umieścić w uprzednio wypranym do stałej masy i zważonym z dokładnością do 0,0002 g tyglu porcelanowym, wysuszyć, spalić i wyprażyć do stałej masy. Zawartość fluorku barowego (X<sub>2</sub>) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{a \cdot 0,7512 \cdot 100}{m_2} \quad (2)$$

w którym:

- a — masa otrzymanego siarczanu barowego, g,
- m<sub>2</sub> — odważka badanego fluorku barowego, g,
- 0,7512 — mnożnik przeliczeniowy ciężaru BaSO<sub>4</sub> na ciężar BaF<sub>2</sub>.

#### 5.3.2. Oznaczanie zawartości chlorków (Cl<sup>-</sup>)

##### 5.3.2.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy cz.d.a., 25-procentowy i 1-procentowy roztwór.
- Kwas borny cz.d.a., 3-procentowy roztwór.
- Azotan srebra cz.d.a., 0,1N roztwór.
- Roztwór wzorcowy zawierający jony Cl<sup>-</sup>, przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony 10+990. 1 cm<sup>3</sup> rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg Cl<sup>-</sup>.

**5.3.2.2. Wykonanie oznaczania.** 0,20 g badanego fluorku barowego rozpuścić w zlewce pojemności 50 cm<sup>3</sup> w 2 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego i 5 cm<sup>3</sup> kwasu bornego, lekko ogrzewając na łaźni wodnej.

Po ostudzeniu roztwór uzupełnić wodą do objętości 40 cm<sup>3</sup>, wymieszać i przesączyć w razie potrzeby przez sączek odmyty do jonów Cl<sup>-</sup> gorącym 1-procentowym roztworem kwasu azotowego, dodać 1 cm<sup>3</sup> azotanu srebra i wymieszać.

Badany fluorek barowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli opalizacja roztworu badanego, powstała po upływie 5 min, nie będzie intensywniejsza od opalizacji roztworu porównawczego przygotowanego równocześnie i zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz:

- dla gatunku cz.d.a. — 0,01 mg Cl<sup>-</sup>,
- dla gatunku cz. — 0,02 mg Cl<sup>-</sup>.

### 5.3.3. Oznaczanie zawartości siarczanów ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

#### 5.3.3.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas borny cz.d.a., 3-procentowy roztwór.
- Kwas solny cz.d.a. (1,12).
- Chlorek barowy cz.d.a., 25-procentowy roztwór.
- Siarczan potasowy cz.d.a., 0,02-procentowy roztwór w 30-procentowym alkoholu etylowym.
- Roztwór wzorcowy zawierający jony  $\text{SO}_4^{2-}$ , przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony 10+990. 1  $\text{cm}^3$  rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**5.3.3.2. Wykonanie oznaczania.** 0,50 g badanego fluorku barowego rozpuścić w zlewce pojemności 50  $\text{cm}^3$  w 5  $\text{cm}^3$  kwasu solnego i 15  $\text{cm}^3$  kwasu bornego, lekko ogrzewając na łaźni wodnej.

Po ochłodzeniu przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 50  $\text{cm}^3$ , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 10  $\text{cm}^3$  tak przygotowanego roztworu (=0,1 g) przenieść do zlewki pojemności 50  $\text{cm}^3$ , zawierającej 0,25  $\text{cm}^3$  alkoholowego roztworu siarczanu potasowego, 1  $\text{cm}^3$  roztworu chlorku barowego i wymieszać.

Badany fluorek barowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zmętnienie powstałe w roztworze badanym po upływie 15 min nie będzie intensywniejsze od zmętnienia powstałego w roztworze porównawczym, przygotowanym równocześnie i zawierającym w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz:

- dla odczynnika cz.d.a. — 0,015 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  
dla odczynnika cz. — 0,05 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 5.3.4. Oznaczenie zawartości żelaza, miedzi, krzemu i ołowiu metodą spektrofotograficzną<sup>1)</sup>

#### 5.3.4.1. Aparatura, odczynniki i roztwory

- Spektrograf kwarcowy średniej dyspersji.
- Generator łuku prądu stałego z wyłącznikiem czasowym.
- Płyty fotograficzne Agfa-Gevaert 34B50.
- Elektrody grafitowe spektralnie czyste produkcji CSRS, typu SU-305 — dolna średnica 6 mm, o głębokości 6 mm, SU-202 — górna średnica 6 mm, zakończona stożkowo.
- Spektroprojektor.
- Mikrofotometr — nierejestrujący.
- Waga torsyjna.
- Moździerz.
- Fluorek barowy przebadany w warunkach danej metodyki na nieobecności w jego widmie linii badanych zanieczyszczeń.

<sup>1)</sup> Metodą tą oznacza się zawartości pierwiastków w zakresach od  $3 \cdot 10^{-2}$  ‰ do  $3 \cdot 10^{-4}$  ‰ Fe, Cu, Pb i od  $3 \cdot 10^{-1}$  ‰ do  $3 \cdot 10^{-3}$  ‰ Si.

j) Trójtlenek żelaza, tlenki miedzi i ołowiu, dwutlenek krzemu, wszystkie spektralnie cz. lub cz.d.a.

k) Wywoływacz JD-2 przygotowany przez rozpuszczenie w 750  $\text{cm}^3$  wody kolejno:

- 2 g metolu,
  - 8 g hydrochinonu,
  - 75 g siarczynu sodowego bezwodnego,
  - 36 g węglanu sodowego bezwodnego,
  - 2 g bromku potasowego
- i uzupełnienie wodą do 1000  $\text{cm}^3$ .

Bezpośrednio przed użyciem rozcieńczyć roztwór wodą destylowaną 1 : 2.

Porcja wywoływacza może być użyta tylko raz do wywołania jednej płyty.

l) Utrwalacz przygotowany przez rozpuszczenie w 750  $\text{m}^3$  wody kolejno 400 g tiosiarczanu sodowego oraz 25 g pirosiarczynu potasowego i uzupełnienie wodą do 1000  $\text{cm}^3$ .

**5.3.4.2. Przygotowanie wzorców.** Ze świeżo przeprażonych lub wysuszonych tlenków metali odważyć następujące ich ilości:

- 0,0043 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,
- 0,0032 g  $\text{PbO}$ ,
- 0,0642 g  $\text{SiO}_2$ ,
- 0,0037 g  $\text{CuO}$ ,
- 9,9246 g  $\text{BaF}_2$  wg p. 5.3.4.1i).

Odważki przenieść ilościowo do moździerza i ucierać w ciągu 2÷3 godz.

Otrzymany wzorzec W-1 zawiera  $3 \cdot 10^{-2}$  ‰ Fe, Pb i Cu oraz  $3 \cdot 10^{-1}$  ‰ Si.

Wzorzec W-2 o zawartości  $3 \cdot 10^{-3}$  ‰ Fe, Pb, Cu oraz  $3 \cdot 10^{-2}$  ‰ Si przygotować przez ucieranie w moździerz 1,000 g wzorca W-1 i 9,000 g  $\text{BaF}_2$  w ciągu 2÷3 godz.

Wzorzec W-3 o zawartości  $3 \cdot 10^{-4}$  ‰ Fe, Pb i Cu oraz  $3 \cdot 10^{-3}$  ‰ Si przygotować przez ucieranie w moździerz 1,000 g wzorca W-2 i 9,000 g  $\text{BaF}_2$  w ciągu 2÷3 godz.

#### 5.3.4.3. Warunki rejestracji spektrogramu

- łuk prądu stałego o natężeniu 9 A,
- odległość między elektrodami 3,0 mm,
- przesłona pośrednia 3,2 mm,
- szerokość szczeliny spektrografu 0,015 mm,
- osłabiacz trójstopniowy o przepuszczalności 10, 50 i 100%,
- czas naświetlania — 41 s.

**5.3.4.4. Przygotowanie badanej próbki.** Po wstępnym przedpaleniu elektrod w ciągu 15 s, przy natężeniu 6A i ich ochłodzeniu do kraterka dolnej elektrody (anody), przenieść 0,0500 g próbki badanej i zarejestrować jej widmo.

Podobnie postępować ze wzorcami. Widmo badanej próbki i wzorców należy wykonać w identycznych warunkach i nie mniej niż 3 razy — na

przemian wzorce i próbki, w celu otrzymania średnich wyników.

**5.3.4.5. Obróbka spektrogramów i obliczanie wyników analizy.** Po obróbce fotograficznej suchą kliszę założyć na spektroprojektor i wyznaczyć następujące linie analityczne:

- Fe — 271,9025 nm,
- Cu — 324,75 nm,
- Pb — 283,307 nm,
- Si — 288,158 nm.

Zmierzyć na mikrofotometrze zaczernienie linii próbek badanych i wzorców.

Z otrzymanych pomiarów zaczernień linii spektralnych wykreślić krzywe wzorcowe dla oznaczanych pierwiastków w układzie  $S$ ,  $\lg C$  w którym:

- $S$  — zaczernienie linii analitycznych poszczególnych pierwiastków,
- $C$  — stężenie danego pierwiastka w próbkach wzorcowych, %.

**5.3.5. Inne metody — oznaczanie zawartości żelaza, miedzi i krzemu metodami kolorymetrycznymi**

#### A. Oznaczanie zawartości żelaza ( $Fe^{3+}$ )

**Odczynniki i roztwory** — wg PN-75/C-04521/03 p. 4 oraz kwas borny cz.d.a. 3-procentowy roztwór.

**Wykonanie oznaczania.** 1,00 g badanego fluorku barowego rozpuścić w 2  $cm^3$  kwasu solnego i 12  $cm^3$  kwasu bornego ogrzewając na łaźni wodnej i wykonać oznaczanie wg normy PN-75/C-04521/03 p. 8.

#### B. Oznaczanie zawartości miedzi ( $Cu^{2+}$ )

##### Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny cz.d.a. (1,12).
- b) Kwas borny cz.d.a., roztwór nasycony.
- c) Kwas siarkowy cz.d.a., rozcieńczony (1+1).
- d) Amoniak cz.d.a. (0,91).
- e) Wersenian dwusodowy cz.d.a., 0,1M roztwór.
- f) Winian sodowo-potasowy cz.d.a., 20-procentowy roztwór oczyszczony od śladów miedzi w następujący sposób: 10 g preparatu rozpuścić w 50  $cm^3$  wody, dodać 1  $cm^3$  roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego, przenieść do rozdzielacza i ekstrahować małymi porcjami czterochlorku węgla tak długo, aż warstwa organiczna przestanie zabarwiać się na żółto.
- g) Dwuetylodwutiokarbaminian sodu cz.d.a., 0,1-procentowy roztwór wodny zalkalizowany amoniakiem do pH-8,5.
- h) Czterochlorek węgla cz.d.a.
- i) Roztwór wzorcowy zawierający jony  $Cu^{2+}$ , przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony 10+990. 1  $cm^3$  rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg  $Cu^{2+}$ .

**Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do siedmiu rozdzielaczy pojemności 150  $cm^3$  odmierzyć kolejno: 0,000; 0,0125; 0,0250; 0,375; 0,0500; 0,0625; 0,0750 mg  $Cu^{2+}$ . Roztwory rozcieńczyć wodą do objętości 20  $cm^3$ , dodać 2  $cm^3$  roztworu winianu sodowo-potasowego, 2  $cm^3$  roztworu wersenianu dwusodowego, zubożyć amoniakiem do pH=8,5 i dodać 3  $cm^3$  roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Wytrząsnąć roztwory 5  $cm^3$  porcjami czterochlorku węgla tak długo, aż ostatnia dodana porcja pozostanie bezbarwna.

Połączone ekstrakty czterochlorkowe uzupełnić rozpuszczalnikiem do kreski w kolbie miarowej pojemności 25  $cm^3$  i wymieszać. Tak przygotowane roztwory zawierają: 0,00, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 mg  $Cu^{2+}/cm^3$ .

Zmierzyć absorbancję roztworów wzorcowych i roztworu kontrolnego w kuwetach o grubości warstwy pochłaniającej 1  $cm^3$ , przy długości fali 436 nm, stosując jako odnośnik czterochlorek węgla. Od absorbancji roztworów wzorcowych odjąć absorbancję roztworu nie zawierającego jonów  $Cu^{2+}$ .

Ze średnich wartości pomiarów wykreślić krzywą wzorcową zależności absorbancji od stężenia miedzi w mg/ $cm^3$ .

Do wykreślenia krzywej wzorcowej należy przyjąć średnią wartość absorbancji trzech równoległych pomiarów.

**Wykonanie oznaczania.** 2,00 g badanego fluorku barowego rozpuścić w zlewce polietylenowej pojemności 50  $cm^3$  w 20  $cm^3$  kwasu bornego i 30  $cm^3$  kwasu solnego, ogrzewając lekko na łaźni wodnej.

Następnie dodać do roztworu ostrożnie 10  $cm^3$  kwasu siarkowego, dobrze wymieszać, uzupełnić po ochłodzeniu wodą do 40  $cm^3$ , ponownie wymieszać i odstawić na 1 godz. Po upływie tego czasu przesączyć roztwór przez suchy sącdek. Roztwór A.

Roztwór A pozostawić do oznaczania krzemu (C — odczynniki i roztwory).

Równocześnie przygotować próbkę kontrolną z samych odczynników, 20  $cm^3$  roztworu A (=1 g) przenieść do rozdzielacza, dodać 2  $cm^3$  roztworu winianu sodowo-potasowego, 2  $cm^3$  wersenianu-dwusodowego, zubożyć amoniakiem do pH=8,5 po czym dodać 3  $cm^3$  roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Otrzymany roztwór wytrząsnąć trzykrotnie 3  $cm^3$  czterochlorku węgla. Połączone ekstrakty czterochlorkowe uzupełnić rozpuszczalnikiem do objętości 10  $cm^3$  i wymieszać.

Zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali 436 nm stosując jako odnośnik czterochlorek węgla. Od absorbancji roztworu badanego odjąć absorbancję roztworu kontrolnego przygotowane-

go równocześnie z samych odczynników i odczytać zawartości miedzi z krzywej wzorcowej w  $\text{mg}/\text{cm}^3$ .

Zawartość miedzi ( $X_3$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{a_1 \cdot 10 \cdot 100}{m_3 \cdot 1000} = \frac{a_1}{m_3} \quad (3)$$

w którym:

$a_1$  — stężenie miedzi odczytane z krzywej wzorcowej  $\text{mg}/\text{cm}^3$ ,

$m_3$  — odważka badanego fluorku barowego, g znajdującą się w objętości  $20 \text{ cm}^3$  ( $=1 \text{ g}$ ).

### C. Oznaczanie zawartości krzemu (Si)

#### Odczynniki i roztwory

- Woda redystylowana.
  - Kwas solny cz.d.a. 1,18 i 4N (przygotowany przez rozcieńczenie  $330 \text{ cm}^3$  kwasu solnego 1,18 wodą w kolbie pomiarowej pojemności  $1000 \text{ cm}^3$ ).
  - Kwas siarkowy cz.d.a. 9N roztwór (przygotowany przez rozcieńczenie  $250 \text{ cm}^3$  kwasu siarkowego 1,83 wodą w kolbie pomiarowej pojemności  $1000 \text{ cm}^3$ ).
  - Kwas borny cz.d.a., nasycony roztwór ( $48 \text{ g}/1000 \text{ cm}^3$ ).
  - Kwas szczawiowy cz.d.a., 10-procentowy roztwór.
  - Kwas fluorowodorowy cz.d.a., 14-procentowy roztwór.
  - Molibdenian sodowy lub amonowy cz.d.a., 14-procentowy roztwór, przygotowany w następujący sposób:  $14 \text{ g}$  preparatu rozpuścić w  $100 \text{ cm}^3$  wody w zlewce polietylenowej w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ .
- Po ochłodzeniu, roztwór należy przesączyć i uzupełnić wodą do objętości  $100 \text{ cm}^3$ .
- Dwutlenek krzemu cz.d.a., wyprażony uprzednio w ciągu 1 godz w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  i wystudzony w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.
  - Roztwór wzorcowy zawierający  $\text{SiO}_2$  przygotować w sposób następujący:  $1,0000 \text{ g}$  wyprażonego dwutlenku krzemu rozpuścić w  $20 \text{ cm}^3$  roztworu wodorotlenku sodowego 27-procentowego w zlewce polietylenowej, ogrzewając na łaźni wodnej. Roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności  $1000 \text{ cm}^3$ , dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Tak przygotowany roztwór wzorcowy zawiera  $1 \text{ mg SiO}_2$ . Roztwór wzorcowy roboczy — przygotowany przez rozcieńczenie roztworu podstawowego  $10+990$ .  $1 \text{ cm}^3$  rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera  $0,01 \text{ mg SiO}_2$ .
  - Fenoloftaleina cz.d.a., 1-procentowy roztwór alkoholowy.

k) Roztwory redukujące przygotowane w następujący sposób:

- rozpuścić  $7,0 \text{ g}$  bezwodnego siarczynu sodowego w  $50 \text{ cm}^3$  wody, do roztworu dodać  $1,5 \text{ g}$  kwasu 1-amino-2-naftolo-4-sulfonowego i wymieszać do rozpuszczenia;
- rozpuścić  $9,0 \text{ g}$  pirosiarczynu sodowego bezwodnego w  $90 \text{ cm}^3$  wody.

Zmieszać roztwory I i II i przesączyć. Roztwór ten jest trwały w ciągu  $2\div 3$  tygodni.

#### Aparatura

- Fotokolorymetr.
- Filtr o długości fali  $795 \text{ nm}$ .
- Kuwety o grubości warstwy pochłaniającej  $1 \text{ cm}$ .
- Pehametr.

**Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do pięciu zlewek polietylenowych pojemności  $100 \text{ cm}^3$  odmierzyć kolejno:  $0,01 \text{ mg}$ ;  $0,02 \text{ mg}$ ;  $0,05 \text{ mg}$ ;  $0,073 \text{ mg}$ ;  $0,1 \text{ mg SiO}_2$ . Do roztworów dodać  $0,5 \text{ cm}^3$  kwasu fluorowodorowego, wymieszać i ogrzewać na łaźni wodnej w ciągu  $5 \text{ min}$ .

Zawartość zlewek rozcieńczyć wodą do objętości  $25 \text{ cm}^3$ , dodać  $4 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu solnego 4N,  $20 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu borowego i  $10 \text{ cm}^3$  roztworu molibdenianu sodowego, wymieszać i pozostawić na  $10 \text{ min}$ .

Następnie sprawdzić na pehametrze pH roztworu, które powinno wynosić  $1,1 \pm 0,1$ .

Dodać do roztworu, mieszając,  $5 \text{ cm}^3$  kwasu szczawiowego i pozostawić na  $5 \text{ min}$ . Następnie przenieść każdy z roztworów ilościowo do kolby pomiarowej pojemności  $100 \text{ cm}^3$ , zlewki przemyć  $20 \text{ cm}^3$  kwasu siarkowego 9N i dołączyć do poprzednich roztworów. Następnie dodać  $2 \text{ cm}^3$  mieszaniny redukującej, uzupełnić objętość wodą do kreski, dobrze wymieszać i powstałe zabarwienie kolorymetrować po upływie  $10 \text{ min}$ . Absorbancję roztworu mierzyć przy długości fali  $765\div 795 \text{ nm}$  w kuwecie  $1 \text{ cm}$ , stosując jako odnośnik roztwór kontrolny, przygotowany z samych odczynników bez wzorca.

Ze średnich wartości pomiarów wykreślić krzywą wzorcową zależności absorbancji od stężenia krzemu w  $\text{mg}/\text{cm}^3$ .

Do wykreślenia krzywej wzorcowej należy przyjąć średnią wartość absorbancji trzech równoległych pomiarów.

**Wykonanie oznaczania.**  $20 \text{ cm}^3$  roztworu A ( $=1,0 \text{ g}$ ), (otrzymanego wg B — wykonanie oznaczania) przenieść do kolby pomiarowej pojemności  $100 \text{ cm}^3$ , zobojętnić roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny i uzupełnić wodą do kreski.

Pobrać dla odczynnika cz.d.a.  $10 \text{ cm}^3$  roztworu ( $=0,1 \text{ g}$ ) i dla odczynnika cz.  $5 \text{ cm}^3$  roztworu

(=0,05 g) i dalej prowadzić oznaczanie jak przy przygotowywaniu krzywej wzorcowej.

Zawartość krzemu ( $X_4$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{a_2 \cdot 0,4674 \cdot 100}{m_4 \cdot 1000} = \frac{a_2 \cdot 0,4674}{m_4 \cdot 10} \quad (4)$$

w którym:

$a_2$  — stężenie  $\text{SiO}_2$  odczytane z krzywej wzorcowej, mg,

$m_4$  — odważka badanego fluorku barowego, g,

0,4674 — mnożnik przeliczeniowy  $\text{SiO}_2$  na Si.

KONIEC

#### INFORMACJE DODATKOWE

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

**2. Istotne zmiany w stosunku do ZN-59/MPCh/N-869.** Niniejsza norma zastępuje ZN-59/MPCh/N-869, w stosunku do której wprowadzono następujące zmiany:

- a) wprowadzono oznaczanie zawartości krzemu;
- b) zmieniono metody oznaczania zawartości fluorku barowego, chlorków, siarczanów, metali ciężkich i żelaza.

#### 3. Normy związane

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

PN-75/C-04521/03 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości żelaza metodą kolorymetryczną z zastosowaniem tiocyjanianu amonowego

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

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

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

#### 4. Zalecenia międzynarodowe

RWPG PC 4272-73 Реактивы. Барий фтористый