

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	N O R M A   B R A N Ż O W A	<b>BN-88</b>
	Odczynniki	<b>6191-184</b>
	Ciecze probiercze dla srebra	Zamiast BN-64/8520-01
		Grupa katalogowa 1052

## 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy są ciecze probiercze mające zastosowanie w przybliżonych metodach oznaczania zawartości srebra w stopach.

**1.2. Zakres stosowania.** Ciecz probierczą chromową należy stosować, gdy badany stop srebra zawiera, oprócz miedzi, inne metale, jak: cynk, aluminium, kadm, nikiel. Ciecz probierczą srebrną należy stosować do badania stopów srebra zawierających tylko miedź.

## 2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

**2.1. Rodzaje cieczy probierczych.** Rozróżnia się dwa rodzaje cieczy probierczych:

- a) ciecz probierczą chromową,
- b) ciecz probierczą srebrną.

### 2.2. Skład cieczy probierczych

#### 2.2.1. Ciecz probiercza chromowa

- a) 3,0 g dwuchromianu potasowego ( $K_2Cr_2O_7$ ) cz.d.a.,
- b) 4,0 ml kwasu siarkowego cz.d.a. o  $\rho(H_2SO_4) = 1,84$  g/ml,
- c) 32,0 ml wody destylowanej.

**2.2.2. Ciecz probiercza srebrna.** Nasycony roztwór siarczanu srebra ( $Ag_2SO_4$ ) cz.d.a.

**2.3. Przykład oznaczania cieczy probierczej do oznaczania srebra:**

CIECZ CHROMOWA DO SREBRA BN-88/6191-184

## 3. WYMAGANIA

**3.1. Wymagania ogólne.** Ciecz probiercza chromowa powinna być przezroczystym żółtopomarańczowym roztworem o odczynie kwaśnym.

Ciecz probiercza srebrna powinna być bezbarwnym i klarownym roztworem o odczynie lekko kwaśnym.

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

Tablica 1

Wymagania	Rodzaje cieczy probierczych	
	chromowa	srebrna
a) Dwuchromianu potasowego ( $K_2Cr_2O_7$ ), g/ml, w granicach	0,075 ÷ 0,09	—
b) Kwasu siarkowego ( $H_2SO_4$ ), g/ml, w granicach	0,19 ÷ 0,21	—
c) Siarczanu srebrnego ( $Ag_2SO_4$ ), g/ml, w granicach	—	0,006 ÷ 0,008

Zawartość składników cieczy probierczych w opakowaniu jednostkowym — wg tabl. 2.

Tablica 2

Zawartość składników w 10 ml cieczy probierczych (opakowanie jednostkowe), g	Rodzaje cieczy probierczych	
	chromowa	srebrna
a) Dwuchromianu potasowego ( $K_2Cr_2O_7$ ), g/10 ml, w granicach	0,75 ÷ 0,9	—
b) Kwasu siarkowego ( $H_2SO_4$ ), g/10 ml, w granicach	1,9 ÷ 2,1	—
c) Siarczanu srebrnego ( $Ag_2SO_4$ ), g/10 ml, w granicach	—	0,06 ÷ 0,08

## 4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

**4.1. Wytyczne ogólne.** Zestaw cieczy probierczych należy pakować, przechowywać i transportować zgodnie z PN-87/C-80001 oraz zgodnie z obowiązującymi przepisami w transporcie kolejowym i drogowym.

### 4.2. Pakowanie

**4.2.1. Opakowanie jednostkowe** stanowią butelki farmaceutyczne LB-5 zgodnie z BN-83/6831-53 ze szkła oranżowego, zamykane nakrętkami z tworzywa sztucznego, zakończonymi nasadką z nakraplaczem.

Objętość cieczy w opakowaniu jednostkowym — 10 ml.

Zgłoszona przez Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne”  
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Chemii Przemysłowej dnia 17 sierpnia 1988 r.  
jako norma obowiązująca od dnia 1 marca 1989 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 13/1988, poz. 31)

**4.2.2. Opakowanie zbiorcze** stanowią pudełka tekturowe wg PN-73/O-79401.

W uzgodnieniu z odbiorcą dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania, jeżeli przeprowadzone próby wykazą, że zabezpiecza ono produkt w sposób nie gorszy od podanych opakowań i ma wymiary zgodne z zasadami systemu wymiarowego opakowań.

**4.2.3. Opakowania transportowe** stanowią skrzynki drewniane zamknięte, odporne na narażenia mechaniczne i sprawdzone wg PN-86/O-79100 odpowiednio dla grupy 2 klasy 3 i odmiany 1. Dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania transportowego po uprzednim uzgodnieniu z odbiorcą i przewoźnikiem oraz jeżeli zabezpiecza jakość produktu w sposób nie gorszy od w.w. opakowań i ma wymiary zgodne z PN-78/O-79021.

**4.2.4. Znakowanie opakowań jednostkowych** należy wykonać zgodnie z PN-87/C-80001 i PN-76/O-79251, umieszczając dodatkowo napisy:

dla cieczy chromowej — „Ostrożnie środek szkodliwy“ (należy do wykazu „B“ MZiOS) oraz znak niebezpieczeństwa dla substancji żrących zgodnie z klasą RID/ADR-8.

dla cieczy srebrzej — „Ostrożnie środek szkodliwy“ (należy do wykazu „B“ MZiOS).

**4.2.5. Znakowanie opakowań transportowych** należy wykonać zgodnie z PN-87/C-80001, umieszczając dodatkowo:

— znaki manipulacyjne wg PN-85/O-79252 p. 2.4.1 i 2.4.3,

— dopuszczalna liczba warstw składowania i ładowania,

— dla cieczy chromowej znak niebezpieczeństwa dla substancji żrących zgodnie z przepisami transportowymi wg wzoru nr 8 „Materiał żrący“ i substancji utleniających wg wzoru nr 3, „Materiał utleniający“ RID/ADR.

**4.3. Formowanie jednostek ładunkowych.** W przypadku stosowania paletyzacji, jednostki ładunkowe należy formować na paletach o wymiarach 800 × 1200 mm wg PN-81/M-78216. Ładunek na palecie należy zabezpieczyć przed przesuwaniem się i deformacją tak, aby tworzył zwartą i stabilną jednostkę ładunkową wraz z paletą i miał wysokość nie więcej niż 1,75 m.

**4.4. Przechowywanie.** Ciecze probiercze należy przechowywać w pomieszczeniach suchych o zawartości wilgoci poniżej 50% zgodnie z PN-87/C-80001 w temperaturze  $18 \pm 20^\circ\text{C}$ . Chronić przed działaniem promieni słonecznych, kurzem i zanieczyszczeniami organicznymi. Dopuszczalna liczba warstw składowania dla skrzynek drewnianych — 4 warstwy, dla palet skrzynkowych — 3 warstwy.

Okres gwarancji 12 miesięcy.

**4.5. Transport.** Ciecz probiercza chromowa jest materiałem niebezpiecznym kl. 8. l.m. 801 RID i należy ją przewozić krytymi środkami transportu zgodnie z obowiązującymi przepisami przewozowymi dla materiałów niebezpiecznych w transporcie kolejowym i drogowym<sup>1)</sup>.

Ciecz probiercza srebrza nie jest materiałem niebezpiecznym wg RID/ADR opakowana wg 4.2 może być transportowana dowolnym, krytym środkiem transportu, zgodnie z obowiązującymi przepisami kolejowymi i samochodowymi<sup>1)</sup>.

Dopuszczalna liczba warstw ładowania dla skrzynek drewnianych — 3 warstwy.

## 5. BADANIA

### 5.1. Rodzaje badań

a) Oznaczanie zawartości dwuchromianu potasowego (3.2a),

b) Oznaczanie zawartości kwasu siarkowego (3.2b),

c) Oznaczanie zawartości siarczanu srebra (3.2c).

**5.2. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej.** Próbki należy pobierać wg PN-70/C-80047. Masa średniej próbki laboratoryjnej powinna wynosić co najmniej 50 ml.

### 5.3. Opis badań

**5.3.1. Oznaczanie zawartości dwuchromianu potasowego ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )**

#### 5.3.1.1. Odczynniki i roztwory

a) Jodek potasowy.

b) Kwas siarkowy roztwór o  $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,11 \text{ g/ml}$ .

c) Skrobia rozpuszczalna, roztwór 1% (m/m), przygotowany wg PN-81/C-06501 p. 2.10.6.

d) Tiosiarczan sodowy, roztwór o  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ .

**5.3.1.2. Wykonanie oznaczania.** 5 ml badanej cieczy probierczej chromowej pobrać pipetą do kolby pomiarowej pojemności 200 ml i dopełnić objętość roztworu wodą do kreski (Roztwór A). Pobrać pipetą 50,00 ml otrzymanego roztworu A do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem pojemności 300 ml, dodać 2 g jodku potasowego, oraz 10 ml roztworu kwasu siarkowego i pozostawić na 10 min w ciemnym miejscu. Następnie wlać do kolby około 100 ml wody i miareczkować roztworem tiosiarczanu sodowego, dodając pod koniec miareczkowania 1 ml roztworu skrobi. Jednocześnie wykonać ślepa próbę, której wynik należy uwzględnić przy obliczeniach.

**5.3.1.3. Obliczanie wyników oznaczania.** Zawartość dwuchromianu potasowego ( $X$ ) w g/ml obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0049031 \cdot 200}{5 \cdot 50} = \quad (1)$$

$$= 0,0039225 \cdot (V - V_1)$$

w którym:

$V$  — objętość roztworu tiosiarczanu sodowego o  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1000 \text{ mol/l}$ , zużyta do miareczkowania badanej próby, g/ml,

$V_1$  — objętość roztworu tiosiarczanu sodowego o  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1000 \text{ mol/l}$ , zużyta do miareczkowania ślepej próby, g/ml,

0,0049031 — ilość dwuchromianu potasowego odpowiadająca 1 ml roztworu tiosiarczanu

<sup>1)</sup> Patrz Informacje dodatkowe.

sodowego o  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1000 \text{ mol/l}$ ,  
g/ml.

**5.3.1.4. Wynik końcowy oznaczania.** Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza  $0,004 \text{ g/ml}$  wyniku niższego.

**5.3.2. Oznaczanie zawartości kwasu siarkowego ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) metodą potencjometryczną**

**5.3.2.1. Odczynniki i roztwory**

a) Oranż metylowy roztwór  $0,1\%(m/m)$  przygotowany wg PN-81/C-06501 p. 30.

b) Wodorotlenek potasowy roztwór o  $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ .

c) Roztwór buforowy o  $\text{pH} = 4$ , przygotowany w następujący sposób:  $2,5537 \text{ g}$  kwaśnego ftalanu potasowego wg Sörenseny rozpuścić w  $100 \text{ ml}$  wody, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności  $250 \text{ ml}$ , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Dopuszcza się stosowanie produktu handlowego.

**5.3.2.2. Aparatura i przyrządy**

a) Pehametr.

b) Elektrody: szklana i kalomelowa połączone z pehametrem przez mostek lub kombinowana  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

c) Mieszadło elektromagnetyczne z regulacją obrotów.

d) Mikrobiureta pojemności  $10 \text{ ml}$  lub biureta pojemności  $50 \text{ ml}$ .

e) Mieszadło magnetyczne.

**5.3.2.3. Wykonanie oznaczania.** Sprawdzić wskazania pehametru na roztwór buforowy handlowy. Zmontować zestaw do miareczkowania potencjometrycznego. Pobrać pipetą  $10 \text{ ml}$  roztworu A przygotowanego wg 5.3.1.2, umieścić w zlewce pojemności  $250 \text{ ml}$ , rozcieńczyć wodą do  $100 \text{ ml}$  objętości, włożyć mieszadło magnetyczne umieścić zlewkę na mieszadle elektromagnetycznym, uregulować jego obroty i miareczkować badaną próbkę roztworem wodorotlenku potasowego z biurety, dodając w porcjach od  $2 \text{ ml}$  do  $0,05 \text{ ml}$ .

Objętość jednorazowo dodanego roztworu dobrać tak, aby zmiana  $\text{pH}$  roztworu miareczkowanego, powodowana tym dodatkiem nie przekraczała  $0,5$  jednostki  $\text{pH}$ . Po dodaniu każdej kolejnej porcji roztworu wodorotlenku potasowego, odczekać na ustalenie pehametru i odczytać  $\text{pH}$ . Wskazania pehametru przyjąć jako stałe, jeżeli wskazówka przyrządu pomiarowego nie przemieszcza się w ciągu  $30 \text{ s}$  o więcej niż  $0,1 \text{ pH}$ . Miareczkowanie prowadzić do skoku potencjału ( $\text{pH} = 4,7$ ).

**5.3.2.4. Obliczanie wyników oznaczania.** Zawartość kwasu siarkowego ( $X_1$ ) w  $\text{g/ml}$  obliczyć wg wzoru

$$X_1 = \frac{V_2 \cdot 0,0049037 \cdot 200}{5 \cdot 10} = V_2 \cdot 0,019615 \quad (2)$$

w którym:

$V_2$  — objętość roztworu wodorotlenku potasowego o  $c(\text{KOH}) = 0,1000 \text{ mol/l}$  zużyta do miareczkowania,  $\text{ml}$ ,

$0,0049037$  — ilość kwasu siarkowego odpowiadająca  $1 \text{ ml}$  roztworu wodorotlenku potasowego o  $c(\text{KOH}) = 0,1000 \text{ mol/l}$ ,  $\text{g}$ .

**5.3.2.5. Wynik końcowy oznaczania.** Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza  $0,01 \text{ g/ml}$  wyniku niższego.

**5.3.2.6. Oznaczanie zawartości kwasu siarkowego przez miareczkowanie wobec wskaźnika.** Pobrać pipetą  $10 \text{ ml}$  roztworu A przygotowanego wg 5.3.1.2, umieścić w kolbie pojemności  $300 \text{ ml}$ , rozcieńczyć wodą do  $100 \text{ ml}$  objętości, dodać  $2$  krople roztworu oranżu metylowego i miareczkować roztworem wodorotlenku potasowego do zmiany zabarwienia z czerwono-pomarańczowego do wyraźnie żółtego.

**5.3.2.7. Obliczanie wyników oznaczania.** Zawartość kwasu siarkowego ( $X_1$ ) w  $\text{g/ml}$  obliczyć wg wzoru podanego w 5.3.2.4.

**5.3.3. Oznaczanie zawartości siarczanu srebra ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )**

**5.3.3.1. Odczynniki i roztwory**

a) Kwas azotowy, roztwór  $\rho(\text{HNO}_3) = 1,15 \text{ g/ml}$ .

b) Siarczan żelazowo-amonowy, roztwór  $10\%(m/m)$ .

c) Rodanek amonowy, roztwór o  $c(\text{NH}_4\text{CNS}) = 0,01 \text{ mol/l}$ .

**5.3.3.2. Wykonanie oznaczania.** Pobrać pipetą  $5 \text{ ml}$  badanej cieczy próbnej srebrowej, przenieść do kolby pojemności  $200 \text{ ml}$ , rozcieńczyć wodą do  $40 \text{ ml}$  objętości, dodać  $2 \text{ ml}$  roztworu kwasu azotowego,  $0,5 \text{ ml}$  roztworu siarczanu żelazowo-amonowego i miareczkować roztworem rodanku amonowego do wystąpienia czerwono-brunatnego zabarwienia.

**5.3.3.3. Obliczanie wyników oznaczania.** Zawartość siarczanu srebra ( $X_2$ ) w  $\text{g/ml}$  obliczyć wg wzoru

$$X_2 = \frac{V_3 \cdot 0,0015589}{5} = V_3 \cdot 0,00031178 \quad (3)$$

w którym:

$V_3$  — objętość roztworu rodanku amonowego o  $c(\text{NH}_4\text{CNS}) = 0,0100 \text{ mol/l}$  zużyta do miareczkowania,  $\text{ml}$ ,

$0,0015589$  — ilość siarczanu srebra odpowiadająca  $1 \text{ ml}$  roztworu rodanku amonowego o  $c(\text{NH}_4\text{CNS}) = 0,0100 \text{ mol/l}$ ,  $\text{g}$ .

**5.3.3.4. Wynik końcowy oznaczania.** Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza  $0,0005 \text{ g/ml}$  wyniku niższego.

K O N I E C

## INFORMACJE DODATKOWE

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

**2. Istotne zmiany w stosunku do BN-64/8520-01.** Wprowadzono metody badań składu cieczy probierczych.

**3. Normy i dokumenty związane**

PN-81/C-06501 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów wskaźników

PN-87/C-80001 Odczynniki i substancje specjalnie czyste. Pakowanie, przechowywanie i transport

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

PN-81/M-78216 Palety ładunkowe płaskie jednopłytowe czterowieściowe bez skrzydeł drewniane 800 × 1200 — EUR

PN-78/O-79021 Opakowania. System wymiarowy

PN-86/O-79100 Opakowania transportowe. Odporność na narażenia mechaniczne. Wymagania i badania

PN-76/O-79251 Opakowania jednostkowe z zawartością. Znaki i znakowanie. Wymagania

PN-85/O-79252 Opakowania transportowe z zawartością. Znaki i znakowanie. Wymagania

PN-73/O-79401 Opakowania jednostkowe, kartonowe i tekturowe. Pudełka

BN-83/6831-53 Opakowania szklane leków. Butelki typu LB-5

Ustawa z dnia 15 listopada 1984 r. — Prawo przewozowe (Dz. U. nr 53, poz. 272 z 1984 r.)

Regulamin Przedsiębiorstwa PKP o ładowaniu i zabezpieczaniu przesyłek towarowych (Dz. TiZK nr 9, poz. 68 z 1985 r.)

Zarządzenie Ministra Komunikacji z dnia 7 marca 1963 r. w sprawie ładowania samochodów ciężarowych i przyczep (Mon. Pol. nr 24, poz. 123 z 1963 r. i nr 35, poz. 250 z 1968 r.)

Przepisy o ładowaniu wagonów towarowych. Załącznik II do Umowy o wzajemnym użytkowaniu wagonów towarowych w komunikacji międzynarodowej (RIV) (Dz. TiZK nr 15, poz. 119 z 1981 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Specjalne warunki przewozu towarów niebezpiecznych w międzynarodowej komunikacji kolejowej. Załącznik nr 4 do Umowy o międzynarodowej kolejowej komunikacji towarowej (SMMGS) (Dz. TiZK nr 7, poz. 35 z 1966 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Rozporządzenie Ministrów Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 2 grudnia 1983 r. w sprawie warunków i kontroli przewozu drogowego materiałów niebezpiecznych (Dz. U. nr 67, poz. 301 z 1983 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Regulamin dla Międzynarodowego przewozu kolejami towarów niebezpiecznych (RID). Załącznik B do konwencji o międzynarodowym przewozie kolejami (COTIF) (Dz. TiZK nr 7, poz. 44 z 1985 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej w sprawie wykazu trucizn i środków szkodliwych (Dz. U. nr 2, poz. 9 z 1964 r.)

Rozporządzenie Ministra Komunikacji z dnia 6 października 1987 r. w sprawie wykazu rzeczy niebezpiecznych wyłączonych z przewozu koleją oraz szczególnych warunków przewozu rzeczy niebezpiecznych dopuszczonych do przewozu (Dz. U. nr 32, poz. 169 z 1987 r.)

**4. Symbol wg SWW** — 1331-11.

**5. Autor projektu normy** — Zofia Kołodziej — PPH „Polskie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice.