

ODCZYNNIKI NIEORGANICZNE	NORMA BRANŻOWA	BN-72
	Odczynniki	6193-33
	Czterochlorek krzemu	Grupa katalogowa X 51 ¹⁾

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest czterochlorek krzemu stosowany jako odczynnik chemiczny.

Czterochlorek krzemu ma:

- wzór chemiczny — SiCl_4 ,
- masę cząsteczkową — 169,93 (1961 r.),
- temperaturę wrzenia — $56,7^\circ\text{C}$.

1.2. Normy związane

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

PN-66/C-04004 Przetwory naftowe. Oznaczanie gęstości (masy właściwej)

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

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

PN/C-80047 Odczynniki. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej

PN-67/O-79252 Produkty w opakowaniach transportowych. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości zanieczyszczeń rozróżnia się dwa gatunki czterochloru krzemu, oznaczone symbolami:

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

2.2. Przykład oznaczenia czterochloru krzemu czystego do analizy:

CZTEROCHLOREK KRZEMU cz.d.a. BN-72/6193-33

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Czterochlorek krzemu powinien być cieczą bezbarwną, przezroczystą,

zrącą, łatwo hydrolizującą, nawet pod wpływem wilgoci z powietrza, z utworzeniem krzemionki i chlorowodoru.

3.2. Wymagania fizykochemiczne

Wymagania	Gatunki	
	cz.d.a.	cz.
a) Gęstość w 20°C , g/cm^3	1,460	1,480
b) Czterochloru krzemu (w przeliczeniu na HCl), %, najmniej	99,5	99
c) Wolnego chloru (Cl_2), %, najwyżej	0,05	0,1
d) Siarczanów (SO_4^{2-}), %, najwyżej	0,001	0,005
e) Żelaza (Fe), %, najwyżej	0,00005	0,0001
f) Glinu (Al), %, najwyżej	0,00005	0,0001
g) Miedzi (Cu), %, najwyżej	0,00001	0,00005
h) Ołowiu (Pb), %, najwyżej	0,00001	0,00005

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie i przechowywanie. Czterochlorek krzemu należy pakować, znakować i przechowywać zgodnie z PN-70/C-80001. Czterochlorek krzemu należy pakować w butelki szklane z korkami polietylenowymi, w ilości po 1 kg netto lub w kanistry ze stali nierdzewnej, w ilości po 50 kg netto. Ze względu na skłonność do hydrolizy opakowania muszą być szczelne.

Po uzgodnieniu z odbiorcą dopuszcza się opakowania o innej wielkości i rodzaju z tym, że powinny one zabezpieczać produkt w stopniu co najmniej równym jak podano wyżej.

Czterochlorek krzemu należy przechowywać w pomieszczeniach suchych, przewiewnych. Temperatura pomieszczenia do 30°C .

¹⁾ Symbol wg SWW: 1331-111.

Zjednoczenie Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego „Petrochemia”
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego „Petrochemia”
dnia 5 lipca 1972 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji od dnia 1 stycznia 1973 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 17/1972 poz. 35)

Okres przechowywania produktu i próbek wynosi 3 miesiące od daty produkcji.

Na każdym opakowaniu transportowym należy umieścić znaki wg PN-67/O-79252, p. 2.3.5, 2.3.6, 2.4.1, 2.4.3, 2.4.6.

4.2. Transport. Czterochlorek krzemu należy przewozić krytymi środkami transportu zgodnie z przepisami dla materiałów żrących według postanowień dekretu o przewozie przesyłek i osób kolejami i przepisów wykonawczych oraz według przepisów bezpieczeństwa ruchu przy przewozie materiałów niebezpiecznych na drogach publicznych.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- oznaczanie gęstości (3.2a),
- oznaczanie zawartości czterochloru krzemu w przeliczeniu na HCl (3.2b),
- oznaczanie zawartości wolnego chloru (3.2c),
- oznaczanie zawartości siarczanów (3.2d),
- oznaczanie zawartości żelaza (3.2e),
- oznaczanie zawartości glinu (3.2f),
- oznaczanie zawartości miedzi (3.2g),
- oznaczanie zawartości ołowiu (3.2h).

5.2. Pobieranie próbek. Próbki należy pobierać zgodnie z PN/C-80047. Średnią próbkę laboratoryjną należy przygotować w ilości co najmniej 1000 cm³.

5.3. Opis badań

5.3.1. Zasady ogólne. Ze względu na własności żrące i zdolność do hydrolizy z wilgocią powietrza pobieranie próbek, jak również inne operacje z czterochlorem krzemu, należy wykonywać szybko w rękawicach ochronnych, w pomieszczeniach o dużej wymianie powietrza z zachowaniem przepisów bezpieczeństwa pracy.

5.3.2. Oznaczanie gęstości należy wykonać w temperaturze 20°C areometrem z podziałką o działce elementarnej 0,001 g/cm³ wg PN-66/C-04004.

5.3.3. Oznaczanie zawartości SiCl₄ w przeliczeniu na HCl

5.3.3.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny cz.d.a., roztwór 0,5n.
- Oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.
- Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 0,5n.

5.3.3.2. Wykonanie oznaczania. Do zważonej banieczki wydmuchanej z miękkiego szkła o średnicy 10 ÷ 15 mm, z końcówką kapilarną o długości około 70 mm, nabrać około 0,5 g badanej próbki.

Banieczkę zatopić palnikiem gazowym i zważyć na wadze analitycznej.

Do kolby stożkowej pojemności 300 cm³, z korkiem szlifowanym lub gumowym odmierzyć 30 cm³ roztworu wodorotlenku sodowego (V), zamrozić do wytworzenia niewielkiej ilości lodu lub dodać kilka kawałków lodu z wody destylowanej. Następnie wrzucić do kolby kulkę szklaną z badaną próbką, zamknąć kolbę korkiem i rozbić kulkę przez potrząsanie. Po rozbiciu kulki wytrząsać jeszcze przez 5 min, następnie spłukać korek i ścianki kolby wodą destylowaną, dodać kilka kropel oranżu metylowego i odmiareczkować nadmiar wodorotlenku sodowego roztworem kwasu solnego.

Zawartość czterochloru krzemu (X₁) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X_1 = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0212 \cdot 100}{m} \quad (1)$$

w którym:

- V — objętość ściśle 0,5n roztworu wodorotlenku sodowego użyta do analizy, cm³,
- V₁ — objętość ściśle 0,5n roztworu kwasu solnego zużyta do odmiareczkowania nadmiaru wodorotlenku sodowego, cm³,
- m — masa badanej próbki, g,
- 0,0212 — ilość gramorównoważników czterochloru krzemu odpowiadająca 1 cm³ 0,5n roztworu kwasu solnego.

5.3.3.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń, nie różniących się między sobą o więcej niż 0,2⁰/₀.

5.3.4. Oznaczanie zawartości wolnego chloru (Cl₂)

5.3.4.1. Odczynniki i roztwory

- Jodek potasowy cz.d.a., roztwór 5-procentowy.
- Skrobia, roztwór 0,5-procentowy,
- Tiosiarczan sodowy cz.d.a., roztwór 0,01n.

5.3.4.2. Wykonanie oznaczania. Do zważonej banieczki wydmuchanej z miękkiego szkła o średnicy 10 ÷ 15 mm z końcówką kapilarną o długości około 70 mm nabrać 3 ÷ 3,5 g badanej próbki. Banieczkę zatopić palnikiem gazowym i zważyć na wadze analitycznej.

Do kolby stożkowej pojemności 250 cm³ z korkiem szlifowanym lub gumowym wlać 50 cm³ roztworu jodku potasowego, wrzucić banieczkę z badaną próbką, zamknąć kolbę i rozbić banieczkę przez potrząsanie. Po dokładnym wymieszaniu zawartości kolby miareczkować wydzielony jod roztworem tiosiarczanu sodowego wobec skrobi, do odbarwienia się roztworu.

Przed rozbiciem kulki i w czasie rozpuszczania próbki należy kolbę silnie chłodzić.

Zawartość wolnego chloru (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{V \cdot 0,0003546}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

V — objętość ściśle 0,01n tiosiarczanu sodowego zużyta do miareczkowania, cm^3 ,

m — masa badanej próbki, g,

0,0003546 — ilość chloru odpowiadająca 1 cm^3 ściśle 0,01n roztworu tiosiarczanu sodowego, g.

5.3.4.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń, nie różniących się między sobą o więcej niż 0,01%.

5.3.5. Oznaczanie zawartości siarczanów

5.3.5.1. Odczynniki i roztwory

a) Chlorek barowy cz.d.a., roztwór 20-procentowy wykonać wg PN-68/C-04519 p. 2.3b).

b) Kwas solny cz.d.a., roztwór 10-procentowy.

c) Roztwór wzorcowy siarczanów, przygotowany wg PN-68/C-06500 p. 3.2.1.42 i rozcieńczony w stosunku 10 : 90.1 cm^3 rozcieńczonego roztworu zawiera 0,1 mg SO_4^{2-}

d) Siarczan sodowy cz.d.a.

e) Skrobia rozpuszczalna cz.d.a., roztwór 1-procentowy.

f) Węglan sodowy cz.d.a. bezwodny.

5.3.5.2. Wykonanie oznaczania. Do parownicy platynowej odmierzyć pipetą 1,7 cm^3 (2,5 g) badanej próbki, dodać 0,01 g węglanu sodowego i odparować na łaźni wodnej do sucha. Pozostałość po odparowaniu rozpuścić w wodzie dejonizowanej, a w razie wytworzenia się krzemionki na skutek hydrolizy z wilgocią powietrza odsączyć i przemyć wodą dejonizowaną w takiej ilości, aby ilość przesączu nie przekraczała 20 cm^3 . Roztwór przenieść do cylindra kolorymetrycznego i dodać 1 cm^3 roztworu kwasu solnego, 3 cm^3 roztworu skrobi oraz 2 cm^3 roztworu chlorku barowego i wymieszać. Powstałe zmętnienie porównać ze zmętnieniem otrzymanym w równocześnie sporządzonym roztworze porównawczym, zawierającym w tej samej objętości co próbka badana następujące objętości roztworu wzorcowego siarczanów:

dla odczynnika cz.d.a. — 0,25 cm^3 ,

dla odczynnika cz. — 1,25 cm^3

i te same ilości odczynników. Intensywność zmętnienia roztworu badanego i porównawczego porównać po upływie 30 min na ciemnym tle, patrząc z boku.

Badany czterochlorek krzemu odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe zmętnienie nie będzie intensywniejsze od zmętnienia roztworu porównawczego.

5.3.6. Oznaczanie zawartości żelaza, glinu, miedzi, ołowiu metodą spektrograficzną

5.3.6.1. Aparatura i materiały pomocnicze

- Spektrograf kwarcowy średniej dyspersji.
- Spektroprojektor.
- Mikrofotometr nierejestrujący.
- Generator łuku prądu stałego.
- Grzejnik grafitowy bez odkrytych części metalowych.
- Pudełko z polimetakrylanu metylu do przechowywania elektrod z otworami w podstawie o średnicy 6 mm.
- Elektrody grafitowe spektralnie czyste o średnicy 6 mm, z kraterkami o średnicy 4 mm i głębokości 3 mm oraz przeciwelektrody przedpalane przez 20 s w warunkach wzbudzenia próbek i wzorców.
- Płyty fotograficzne ORWO-WU-2.
- Proszek grafitowy spektralnie czysty.

5.3.6.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas fluorowodorowy sp. cz., roztwór 45-procentowy.
- Chlorek sodowy, roztwór 0,2-procentowy.
- Roztwory wzorcowe przygotowane w następujący sposób:
odważyć do moździerza agatowego tlenki metali spek. cz. lub cz.d.a. w ilościach:

Fe_3O_4 — 0,138 g,

Al_2O_3 — 0,188 g,

CuO — 0,125 g,

PbO — 0,108 g,

oraz proszek grafitowy — 9,441 g,

dokładnie wymieszać i rozcierać przez 1 godz.

Następnie mieszaninę przenieść do parownicy platynowej dodać 10 ÷ 15 cm^3 kwasu fluorowodorowego, wymieszać, odparować do sucha i ponownie rozetrzeć w moździerzu agatowym.

Mieszanina ta stanowi wzorzec roboczy nr 1 o zawartości 1% każdego z oznaczanych pierwiastków. Serię wzorców obejmujących zakres stężeń $1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-40}$ przygotować przez kolejne rozcieńczanie proszkiem grafitowym. Sposób przygotowania wzorców podano w tabl. 2. Każdy z przygotowywanych wzorców ucierać w moździerzu agatowym przez 1 godz. Tak uzyskane wzorce przechowywać w naczyniach wagowych.

- Roztwory do obróbki fotograficznej płyt — wywoływacz dwuczęściowy, przygotowany w następujący sposób:

Część I — rozpuścić kolejno w 1000 cm^3 wody destylowanej 4 g metolu, 40 g siarczynu sodowego

Tablica 2

Nr wzorca roboczego	Zawartość domieszek w otrzymanym wzorcu %	Ilość wykonywanego wzorca g	Nr wzorca roboczego używanego do rozcieńczenia	Ilość wzorca roboczego do rozcieńczenia g	Ilość proszku grafitowego g	Ilość NaCl g
1	1	—	—	—	—	—
2	$1 \cdot 10^{-1}$	10	Nr 1 (1%)	1,0	8,5	0,5
3	$3 \cdot 10^{-2}$	10	Nr 1 (1%)	0,3	9,2	0,5
4	$1 \cdot 10^{-2}$	10	Nr 2 ($1 \cdot 10^{-1}$)	1,0	8,55	0,45
5	$3 \cdot 10^{-3}$	10	Nr 3 ($3 \cdot 10^{-2}$)	1,0	8,55	0,45
6	$1 \cdot 10^{-3}$	10	Nr 4 ($1 \cdot 10^{-2}$)	1,0	8,55	0,45
7	$3 \cdot 10^{-4}$	10	Nr 5 ($3 \cdot 10^{-3}$)	1,0	8,55	0,45
8	$1 \cdot 10^{-4}$	10	Nr 6 ($1 \cdot 10^{-3}$)	1,0	8,55	0,45

bezwodnego, 12 g hydrochinonu i 9 g bromku potasowego,

Część II — rozpuścić w 1000 cm³ wody destylowanej 52 g węgla sodowego bezwodnego;

— kąpiel hartująca — kwas octowy roztwór 3-procentowy;

— utrwalacz o składzie: 100 g tiosiarczanu sodowego, 6,5 g pirosiarczynu potasowego oraz 250 cm³ wody destylowanej.

5.3.6.3. Wykonanie oznaczania. Do parownicy platynowej odważyć po 0,02 g proszku grafitowego sp. cz. i odmierzyć pipetą 3,4 cm³ (5 g) czterochloru krzemu. Zawartość parownicy wymieszać i odparować do sucha na grzejniku grafitowym w temperaturze 70°C ± 5. Pozostałość po odparowaniu zwilżyć 2 cm³ roztworu kwasu fluorowodorowego i odparować ponownie do sucha. Dodać 0,5 cm³ roztworu chlorku sodowego, odparować do sucha i przenieść ilościowo do kraterka elektrody grafitowej.

Równocześnie w taki sam sposób należy wykonać ślepe próby z odczynników i proszku grafitowego w ilościach użytych do analizy. Napełnione elektrody należy umieścić w pudełku z polimetaakrylanu metylu.

5.3.6.4. Wzbudzenie i rejestracja widm. Szerokość szczeliny spektrografu należy ustawić na 10 μm, wysokość szczeliny na 1 mm. Elektrody umieścić w uchwycie spektrografu w odległości 2 mm. Wzbudzenie widm przeprowadzać za pomocą generatora łuku prądu stałego o natężeniu 9 A. Widmo rejestrować na płycie fotograficznej w ciągu 30 s. Na tej samej płycie wykonać trzykrotnie widma każdej próbki, ślepej próby oraz wzorców.

5.3.6.5. Obróbka fotograficzna płyt. Roztwory I i II wywoływacza zmieszać przed użyciem w stosunku 1 : 1 wlać do kuwety i całkowicie zanurzyć płytę fotograficzną. Wywoływać w ciągu 2 min przy temperaturze roztworu 20°C. Następnie zanurzyć płytę w roztworze kwasu octowego, po czym utrwalić w utrwalaczu i wypłukać w bieżącej wodzie w ciągu około 30 min.

5.3.6.6. Fotometrowanie. Oznaczyć na płycie fotograficznej za pomocą spektroprojektorza następujące linie analityczne widm:

Fe — 259,93 nm,

Al — 308,23 nm,

Cu — 327,40 nm,

Pb — 283,30 nm.

Pomiar zaczernienia linii wykonać na mikrofotometrze, stosując skalę logarytmiczną. Szerokość szczeliny mikrofotometru ustawić na 0,20 mm, a wysokość na 16 mm.

Z odczytanych wartości wykreślić krzywą analityczną, odkładając na osi odczytanych wartość logarytmu stężenia badanego pierwiastka we wzorcach, a na osi rzędnych odpowiadające zaczernienie linii widm. Z wykresów analitycznych sporządzonych dla wzorców odczytać stężenia pierwiastków w próbkach badanych.

5.3.6.7. Obliczanie wyników. Zawartość zanieczyszczeń oznaczanych pierwiastków w analizowanym czterochloru krzemu (X₃) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{(Z - Z_0) \cdot 0,02}{V \cdot d}$$

w którym:

Z — ilość oznaczanego pierwiastka w próbce badanej w procentach (wartość odczytana z wykresu analitycznego),

Z₀ — ilość oznaczanego pierwiastka w ślepej próbce w procentach (wartość odczytana z wykresu analitycznego),

V — objętość badanej próbki, cm³,

d — gęstość czterochloru krzemu analizowanego oznaczana wg 5.2.2, g/cm³.

5.3.6.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną trzech równoległych oznaczeń. Różnica między poszczególnymi wynikami, z których wylicza się średnią arytmetyczną, nie może być większa niż ± 30%.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-72/6193-33