

Kopaliny niemetaliczne Badania	N O R M A B R A N Ź O W A	BN-71/6714-08
	Surowce mineralne Kwarc Metody badań	Zamiast: BN-63/6714-08
		Gr.kat. I-49

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody badań kwarcu i produktów jego przemiału.

1.2. Zakres stosowania. Niniejszą normę należy stosować przy wykonywaniu pełnych badań kontrolnych własności fizycznych i chemicznych oraz przy wykonywaniu analiz rozjemczych kwarcu i produktów jego przemiału.

1.3. Normy związane

PN-64/H-04184	Materiały ogniotrwałe. Oznaczanie gęstości.
PN-64/H-04185	Materiały ogniotrwałe. Oznaczanie gęstości pozornej porowatości i nasiąkliwości
PN-56/C-04501	Analiza sitowa.
PN-67/M-02053	Sita. Klasyfikacja i numeracja,
BN-64/7011-09	Surowce ceramiczne. Pobieranie i przygotowanie średnich próbek laboratoryjnych.
BN-71/6714-16	Ceramika. Metody badań. Oznaczanie wilgotności.
BN-69/6810-01	Spektrograficzne oznaczanie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO w piaskach szklarskich, kwarcach i kwarcytach.

2. RODZAJE BADAŃ

2.1. Badania fizyczne

- a/ oznaczanie wilgotności,
- b/ oznaczanie porowatości,
- c/ oznaczanie gęstości.

2.2. Badania chemiczne

- a/ oznaczanie strefy przy prażeniu,
- b/ oznaczenie zawartości krzemionki jako SiO_2 ,
- c/ oznaczenie zawartości tlenku glinu jako Al_2O_3 ,

Instytut Przemysłu Szkła i Ceramiki

Ustanowiona przez Dyrektora dnia 22.XII.1971 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1.VII.1972 r. /Monitor Polski nr....., poz...../

Druk i rozpowszechnianie Zakład Reprodukcyjny i WDB. Warszawa, ul. Królewska nr 27, tel. 27-66-39. Zamówienie nr 1619 z dnia 23. XI.1977 r. Nakład 100 + 2 egzempl. Cena zł 12,00 Ark.druk.2,0

16-

- d/ oznaczenie zawartości tlenku tytanu jako TiO_2 ,
 e/ oznaczenie zawartości żelaza całkowitego Fe_2O_3 ,
 f/ oznaczenie zawartości żelaza metalicznego aparaturowego jako Fe_2O_3 ,
 g/ oznaczenie zawartości tlenku wapnia jako CaO ,
 h/ oznaczenie zawartości tlenku magnezu jako MgO ,
 i/ oznaczenie zawartości tlenku sodu jako Na_2O ,
 j/ oznaczenie zawartości tlenku potasu jako K_2O .

3. POBIERANIE PRÓBEK DO BADAŃ

3.1. Pobieranie próbek do badań. Próbkę do badań należy pobrać zgodnie z normą BN-64/7011-09.

3.1.1. Sposób przygotowania próbki laboratoryjnej - wg BN-64/7011-09 dla wszystkich rodzajów badań, poza badaniem uziarnienia kwarcu w kawałkach.

3.1.2. Sposób przygotowania próbki laboratoryjnej do badania uziarnienia kwarcu w kawałkach. Próbę ogólną, pobraną zgodnie z BN-64/7011-09, należy przesypać trzykrotnie, formując za każdym razem stożek, celem dokładnego wymieszania. Wymieszaną próbę ogólną należy pomniejszyć metodą kwartowania do wielkości zależnej od uziarnienia, podanej poniżej:

Uziarnienie w mm	Ciężar próby w kg
10-15	5
50-120	50

3.1.3. Sposób przygotowania próbki do analizy chemicznej

3.1.3.1. Sposób przygotowania próbki do analizy chemicznej surowca w kawałku.

Średnią próbkę laboratoryjną pobraną wg 3.1.1. należy podzielić mechanicznie na dwie części przy zastosowaniu bruzdowego rozdzielacza do prób typu Jonesa lub w przypadku braku tego urządzenia metodą kwartowania. Jedną część pozostawić w naczyniu, w którym dostarczono próbkę, drugą część należy rozdrobnić w moździerz porcelanowym do ziarn mniejszych od 2 mm. Wymieszać poprzez trzykrotne usypywanie stożka w następujący sposób: rozdrobnioną próbkę sypać tak na wierzchołek tworzącego się w trakcie sypania stożka, aby ziarna zsypywały się równomiernie po jego zboczu i aby wierzchołek stożka nie przemieszczał się. Pomniejszyć w rozdzielaczu prób typu Jonesa lub metodą kwartowania do wielkości próby 500 g. Kolejne rozdrabnianie do wielkości ziarn poniżej 0,5 mm należy przeprowadzić w moździerze agatowym. Próbkę o uziarnieniu poniżej 0,5 mm pomniejszyć w sposób podany powyżej do 25 g. Zważyć na wadze technicznej z dokładnością 0,01 g, rozsypać do grubości warstwy jednego ziarna i wybrać opiłki żelaza przy użyciu magnesu osłoniętego folią z tworzywa sztucznego. Następnie całość próby /bez opiłków/ utrzyć w moździerze agatowym do uziarnienia poniżej 63 μ m. Po dokładnym wymieszaniu pobierać do badań analitycznych odpowiednie ilości przewidziane w poszczególnych oznaczeniach metodą kwartowania. Wsuszyć w temperaturze 105-110°C /378-383°K/ do stałej masy.

3.1.3.2. Sposób przygotowania próbki do analizy chemicznej surowca sypkiego.

Średnią próbkę laboratoryjną pobraną wg 3.1.1. pomniejszyć metodą kwartowania do wielkości 50 g. Dalej postępować jak w 3.1.3.1. Przy mieszaniu i pomniejszaniu próbki należy stosować arkusz papieru o śliskiej powierzchni.

4. OPIS BADAŃ

4.1. Badania fizyczne

4.1.1. Oznaczenie wilgotności - wg BN-71/6714-16

4.1.2. Badanie uziarnienia

4.1.2.1. Badanie uziarnienia surowca sypkiego - wg PN-56/C-04501 - metoda mokra.

4.1.2.2. Badanie uziarnienia surowca w kawałkach. Próbę pobraną zgodnie z 3.1.2. należy zważyć na wadze dziesiętnej, przesiał przez sita o średnim prześwicie względnym wg PN-67/M-02053, o wymiarach oczek kwadratowych podanych dla odpowiednich gatunków kwarcu przez normy przedmiotowe. Pozostałość na sicie zważyć na wadze dziesiętnej lub uchylniej w zależności od masy pozostałości /do 5 kg na wadze uchylniej, powyżej 5 kg na dziesiętnej/. Zwartość frakcji obliczyć w procentach, w stosunku do ciężaru próby użytej do badania uziarnienia.

4.1.3. Oznaczenie porowatości - wg PN-64/H-04185

4.1.4. Oznaczenie gęstości - wg PN-64/H-04184

4.2. Badanie chemiczne

4.2.1. Wytyczne ogólne

Do wszystkich czynności analitycznych stosuje się wodę destylowaną - w treści normy termin "woda". Odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. Próbkę do oznaczeń odważa się z dokładnością do 0,0002 g.

4.2.2. Schemat analizy chemicznej podano w załączniku

4.2.3. Oznaczenie straty przy prażeniu

4.2.3.1. Zasada oznaczenia. Oznaczanie polega na prażeniu odważonej próbki kwarcu w temperaturze 1000°C /1273°K/ do stałej masy.

4.2.3.2. Wykonanie oznaczenia. Około 2 gramów próbki, przygotowanej zgodnie z 3.1.3., odważyć do tygla platynowego o stałej masie i stopniowo ogrzewać podnosząc temperaturę do 1000°C /1273°K/. Utrzymywać tygiel z próbką w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. Po ostudzeniu w eksykatorze tygiel z zawartością zważyć. Prażyć i ważyć do uzyskania stałej masy.

4.2.3.3. Obliczanie wyników. Stratę przy prażeniu /X₁/ obliczyć w procentach według wzoru:

$$X_1 = \frac{1 + b - c}{a} \cdot 100$$

w którym:

a - odważka próbki przed prażeniem, g,

b - masa tygla, g,

c - masa tygla z próbką po prażeniu, g.

4.2.3.4. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 15% wyniku mniejszego.

4.2.3.5. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników z dwóch równoległych oznaczeń zgodnie z 4.2.3.4.

4.2.4. Oznaczenie zawartości krzemionki /SiO₂/

4.2.4.1. Zasada oznaczenia. Oznaczenie polega na odpędzeniu krzemionki z kwasem fluorowodorowym w obecności kwasu siarkowego oraz określeniu zawartości SiO₂ z różnicy masy próbki przed i po działaniu kwasu fluorowodorowego.

4.2.4.2. Odczynniki i roztwory

- a/ kwas fluorowodorowy 40%,
- b/ kwas siarkowy /1,84/.

4.2.4.3. Wykonanie oznaczenia. Odważyć około 1 gram próbki przygotowanej zgodnie z 3.1.3. do tygla platynowego, zawartość tygla zwilżyć wodą oraz zalać 5 kroplami kwasu siarkowego. Odpędzić nadmiar kwasu siarkowego oraz wyprażyć próbkę w temperaturze 800°C /1073°K/ do stałej masy i zważyć. Następnie ponownie zwilżyć próbkę wodą i dodać 15 kropli kwasu siarkowego i około 15 cm³ kwasu fluorowodorowego. Zawartość tygla ogrzewać na łaźni wodnej do całkowitego ulotnienia krzemionki. W przypadku niecałkowitego rozłożenia próbki, ponownie dodać kilka cm³ kwasu fluorowodorowego i odparowywać. Następnie odparowywać próbkę na łaźni piaskowej lub powietrznej aż do zaniku dymów kwasu siarkowego. Wyprażyć w temp. 800°C /1073°K/ do stałej masy.

4.2.4.4. Obliczanie wyników. Zawartość krzemionki /X₂/obliczyć w procentach według wzoru:

$$X_2 = \frac{c - b}{a} \cdot 100$$

w którym:

- a - odważka próbki wysuszonej przygotowanej zgodnie z 3.1.3., g,
- b - masa tygla z pozostałością po usunięciu krzemionki, g,
- c - masa tygla z próbką po odpędzeniu H₂SO₄ i prażeniu w 800°C /1073°K/, g.

4.2.4.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 0,5% wyniku mniejszego.

4.2.4.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników z dwóch równoległych oznaczeń zgodnie z 4.2.4.5.

4.2.5. Oznaczenie tlenku glinowego Al₂O₃

4.2.5.1. Zasada oznaczenia. Oznaczenie polega na pomiarze intensywności fioletowo-czerwonego zabarwienia kompleksu jonów glinowych z eriochromocyjaniną R przy pH 6,2 ± 0,1 oraz λ = 535 nm na spektrofotometrze lub fotokolorymetrze.

4.2.5.2. Aparatura

- a/ spektrofotometr lub fotokolorymetr z pełnym wyposażeniem,
- b/ pehametr.

4.2.5.3. Odczynniki i roztwory

- a/ eriochromocyjanina R, 0,1% roztwór wodny o pH około 2,5 /1 cm³ 1 n HCl na 250 cm³ roztworu/,
- b/ kwas askorbinowy, roztwór wodny 2% codziennie świeżo przygotowany,
- c/ kwas fluorowodorowy /40%/,
- d/ kwas siarkowy /1,84/,
- e/ kwas solny, roztwory 10%, 1 + 1,
- f/ octan amonowy, roztwór 50%,
- g/ roztwory wzorcowe tlenku glinowego,
- h/ węglan sodowy, bezwodny,
- i/ wodorotlenek sodowy, roztwór 10%.

Roztwór wzorcowy podstawowy - 0,5292 g metalicznego glinu 99,99% rozpuścić w 150 cm³ kwasu solnego 1 + 1, przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ i uzupełnić wodą do kreski. 1 cm³ tego roztworu zawiera 1 mg Al₂O₃.

Roztwór wzorcowy rozcieńczony I. 25 cm³ roztworu wzorcowego podstawowego odmierzyć do kolby miarowej o pojemności 500 cm³ i uzupełnić do kreski wodą o pH-1 zakwaszoną kwasem solnym, 1 cm³ tego roztworu zawiera 0,05 mg Al₂O₃.

Roztwór wzorcowy rozcieńczony II. 25 cm³ roztworu wzorcowego rozcieńczonego I odmierzyć do kolby miarowej o pojemności 250 cm³ i uzupełnić do kreski wodą o pH-1, zakwaszoną kwasem solnym. 1 cm³ tego roztworu zawiera 0,005 mg Al₂O₃.

4.2.5.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 8-u zlewek o pojemności 100 cm³ odmierzyć z biurety kolejno następujące ilości roztworu wzorcowego II: 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14. Także do 8 innych zlewek o pojemności 100 cm³ odmierzyć po 5 cm³ roztworu kwasu solnego o pH-1 /roztwory ślepych prób/. Roztwory w zlewkach rozcieńczyć do objętości około 25 cm³, dodać po 5 cm³ kwasu askorbinowego, dokładnie wymieszać. Po upływie 5 minut zubożyć roztwór do pH-2 za pomocą wodorotlenku sodowego. Następnie kolejno wykonywać czynności dla każdego roztworu wzorcowego i ślepej próby osobno w sposób następujący: dodać po 5 cm³ roztworu eriochromocyjaniny R i ustawić pH na 6,2 ± 0,1 na pehametrze za pomocą roztworu octanu amonowego oraz przenieść ilościowo roztwory do kolb miarowych o pojemności 100 cm³ i uzupełnić do kreski wodą zalkalizowaną octanem amonowym lub zakwaszoną kwasem solnym o pH 6,2. Mierzyć ekstynkcję po upływie 5-10 minut od chwili dodania octanu amonowego przy λ 535 nm wobec ślepej próby na spektrofotometrze lub fotokolorymetrze. Przed pomiarem ustalić ekstynkcję ślepej próby wobec wody. W kolejnych pomiarach ekstynkcje ślepych prób nie mogą różnić się o wartość większą niż 0,03. Wykreślić krzywą wzorcową i sprawdzać ją przy każdej zmianie odczynników.

4.2.5.5. Wykonanie oznaczenia. W zależności od przypuszczalnej zawartości Al₂O₃ odważyć 1-2 g próbki przygotowanej zgodnie z 3.1.3. w parownicy platynowej. Zwiłżyć jej zawartość wodą, dodać 25 kropli kwasu siarkowego, a następnie około 10 cm³ kwasu fluorowodorowego i odparowywać na łaźni wodnej często mieszając. Chronić przed zanieczyszczeniem w trakcie rozkładu próbki. Kwas fluorowodorowy dodać po kilka cm³ do całkowitego rozłożenia kwarcu. Następnie odparować na łaźni wodnej kwas fluorowodorowy, a na łaźni piaskowej lub powietrznej kwas siarkowy do zaniku białych dymów. Po ostygnięciu dodać do parownicy 10 cm³ kwasu solnego 10% ogrzać zawartość parownicy pod szkiełkiem zegarkowym do wrzenia i po ostudzeniu przesączyć przez mały, gęsty sączek do kolby miarowej o pojemności 100 cm³. Parownicę i sączek przemyć gorącą wodą. Sączek wraz z zawartością wysuszyć i spopielić w tej samej parownicy, w której zachodził rozkład. Pozostałość stopić z 1,5 g odważonego węgla sodowego. Stop rozpuścić w 10 cm³ HCl 1 + 1, ogrzać do wrzenia i przenieść ilościowo do tej samej kolby miarowej oraz uzupełnić wodą do kreski /roztwór R₁/. W przypadku niecałkowitego rozpuszczenia pozostałości czynność stapiania i rozpuszczania powtórzyć. Przy zawartości 0,01 - 0,05 % Al₂O₃ pobrać do oznaczenia 10 cm³ roztworu R₁. W przypadku większej zawartości Al₂O₃ pobrać część roztworu próbki, przenieść do kolby miarowej o pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą do kreski i stosować do oznaczeń roztwór rozcieńczony. Pobrane do oznaczeń roztwory przenieść do zlewki o pojemności 100 cm³. Do drugiej zlewki wprowadzić 5 cm³ roztworu kwasu solnego o pH-1. Roztwór próbki oraz ślepe próby rozcieńczyć do około 25 cm³, dodać po 5 cm³ kwasu askorbinowego, wymieszać i po upływie 5 minut zubożyć wodorotlenkiem sodowym do pH-2. Dodać po 5 cm³ roztworu eriochromocyjaniny R i pehametrycznie ustalić pH na 6,2 ± 0,1 za pomocą octanu amonowego. Przenieść roztwory do kolb miarowych o pojemności 100 cm³ i uzupełnić wodą zalkalizowaną octanem amonowym lub za-

kwaszoną kwasem solnym o pH 6,2 do kreski. Sprawdzić ekstynkcję ślepej próby wobec wody, a następnie wykonać pomiar ekstynkcji badanego roztworu wobec ślepej próby jako odnośnika przy $\lambda = 535$ nm. Stężenie Al_2O_3 w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej.

4.2.5.6. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku glinowego X_3 obliczyć w procentach według wzoru:

$$X_3 = \frac{b \cdot c}{1000 \cdot a \cdot d} \cdot 100$$

w którym:

- a - odważka próbki kwarcu, g,
- b - ilość miligramów Al_2O_3 w próbce roztworu użytego do badań, odczytana z krzywej wzorcowej,
- c - rozcieńczenie próbki, cm^3 ,
- d - ilość roztworu w cm^3 użyta do badania.

4.2.5.7. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 15% wyniku mniejszego.

4.2.5.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń zgodnie z 4.2.5.7.

4.2.6. Oznaczenie tlenku tytanowego TiO_2

4.2.6.1. Zasada oznaczenia. Oznaczenie polega na pomiarze intensywności malinowego zabarwienia kompleksu tytanu z kwasem 2,7 dwuchlorochromotropowym przy pH $2 \pm 0,1$ oraz $\lambda = 490$ nm na spektrofotometrze lub fotokolorymetrze.

4.2.6.2. Aparatura

- a/ spektrofotometr lub fotokolorometr z pełnym wyposażeniem,
- b/ pHometr.

4.2.6.3. Odczynniki i roztwory

- a/ kwas askorbinowy 2% roztwór, codziennie świeżo przygotowany,
- b/ octan sodowy, roztwór 15%,
- c/ roztwory wzorcowe tlenku tytanowego,
- d/ sól sodowa kwasu 2,7 dwuchlorochromotropowego, roztwór 2% przygotować przez rozpuszczenie 2 g soli sodowej kwasu 2,7 dwuchlorochromotropowego w wodzie, dodanie 20 cm^3 2% roztworu kwasu askorbinowego, uzupełnienie wodą do 100 cm^3 w kolbie miarowej. Należy przechowywać w ciemnej butelce.

Roztwór wzorcowy podstawowy. Odważyć w naczyniu wagowym 12,872 g TiCl_3 15% i ilościowo przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 cm^3 zawierającej 250 cm^3 kwasu solnego $d = 1,18$ oraz uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. 1 cm^3 tego roztworu powinien zawierać 1 mg TiO_2 , mimo tego roztworu sprawdzić metodą wagową.

Roztwór wzorcowy rozcieńczony I. Pobrać 25 cm^3 roztworu podstawowego i przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 cm^3 zawierającej 20 cm^3 kwasu solnego $d = 1,18$. 1 cm^3 tego roztworu zawiera 0,1 mg TiO_2 .

Roztwór wzorcowy rozcieńczony II. Pobrać 25 cm^3 roztworu wzorcowego rozcieńczonego I i przenieść do kolby miarowej o pojemności 250 cm^3 zawierającej 5 cm^3 kwasu solnego $d = 1,18$. 1 cm^3 tego roztworu zawiera 0,01 mg TiO_2 .

4.2.6.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 10-ciu zlewek o pojemności 100 cm^3 odmierzyć z biurety: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 20 cm^3 roztworu wzorcowego II, dodać do każdej zlewki po 5 cm^3 kwasu askorbinowego, wymieszać po upływie 5 minut dodać 5 cm^3 roztworu soli sodowej kwasu dwuchlorochromotropowego, rozcieńczyć do ok. 50 cm^3

i ustalić pH na $2 \pm 0,1$ na pehametrze za pomocą octanu sodowego. Ilościowo przenieść roztwór do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 i uzupełnić do kreski wodą o pH 2. Po upływie 10 minut zmierzyć ekstynkcję roztworu przy $\lambda = 490 \text{ nm}$, jako odnośnik stosować roztwór ślepej próby. Wykreślić krzywą wzorcową.

4.2.6.5. Wykonanie oznaczenia. Z roztworu R_1 przygotowanego zgodnie z 4.2.5.5. pobrać odpowiednią ilość w zależności od przypuszczalnej zawartości TiO_2 i przenieść do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 . Zawartość TiO_2 w 100 cm^3 może wynosić od $0,015 - 0,17 \text{ mg}$. Dodać 5 cm^3 roztworu kwasu askorbinowego, po 5 minutach dodać 5 cm^3 roztworu soli sodowej kwasu 2,7 dwuchlorochromotropowego, rozcieńczyć w razie potrzeby do około 50 cm^3 i ustalić pH na pehametrze na $2 \pm 0,1$ za pomocą octanu sodowego. Przebrać ilościowo roztwór do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 i uzupełnić do kreski wodą zakwaszoną kwasem solnym o pH 2. Po upływie 10 minut zmierzyć ekstynkcję przy $\lambda = 490 \text{ nm}$. Jako odnośnik stosować roztwór ślepej próby. Stężenie TiO_2 w badanym roztworze odczytać z krzywek wzorcowej.

4.2.6.6. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu tytanowego X_4 obliczyć w procentach według wzoru:

$$X_4 = \frac{b \cdot c}{1000 \cdot a \cdot d} \cdot 100$$

w którym:

- a - odważka próbki kwarcu, g,
- b - ilość mg TiO_2 w próbce roztworu użytego do badań odczytana z krzywej wzorcowej,
- c - rozcieńczenie próbki, cm^3 ,
- d - ilość roztworu w cm^3 użyta do badania.

4.2.6.7. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 20% wyniku mniejszego.

4.2.6.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników z dwóch równoległych oznaczeń zgodnie z 4.2.6.7.

4.2.7. Oznaczenie całkowitej zawartości żelaza $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$

4.2.7.1. Zasada oznaczenia. Oznaczenie polega na pomiarze intensywności pomarańczowego zabarwienia kompleksu żelaza dwuwartościowego z 1,10 fenatroliną w środowisku kwasu solnego przy $\lambda = 510 \text{ nm}$ i pH około 4-5.

4.2.7.2. Przyrządy

Spektrofotometr lub fotokolorymetr z kompletnym wyposażeniem.

4.2.7.3. Odczynniki i roztwory

- a/ chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10%,
- b/ cytrynian sodowy, roztwór 10%,
- c/ 1,10 fenatrolina, roztwór 0,5% w 0,1 n HCl,
- d/ kwas solny /1,18/,
- e/ roztwory wzorcowe Fe_2O_3 .

Roztwór wzorcowy podstawowy. Odważyć $0,4910 \text{ g}$ niezwiędniętej soli Mohra $\text{Fe} / \text{NH}_4 /_2 / \text{SO}_4 /_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, rozpuścić w wodzie, zakwasić 10 cm^3 kwasu solnego /1,18/ i przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1000 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski, wymieszać. 1 cm^3 tego roztworu zawiera $0,1 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3$.

Roztwór wzorcowy rozcieńczony. Odmierzyć 20 cm³ roztworu wzorcowego podstawowego do kolby miarowej o pojemności 200 cm³, dolać 10 cm³ 10% HCl i dopełnić wodą do kreski, wymieszać. 1 cm³ tego zawiera 0,01 mg Fe₂O₃.

4.2.7.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 100 cm³ kolb miarowych odmierzyć z biurety odpowiednie ilości roztworu wzorcowego rozcieńczonego tak, aby najmniejsze stężenie wynosiło w 1-szej kolbie 0,005 mg, a największe 0,2 mg Fe₂O₃ w 100 cm³. Krzywa wzorcowa winna być wyznaczona przez co najmniej 8 punktów pomiarowych. Do każdej kolby dodać 5 cm³ chlorowodoru hydroksyloaminy, dokładnie wymieszać i po upływie 2 minut dodać po 5 cm³ roztworu ofenantroliny oraz cytrynianu sodowego do uzyskania pH około 4 /próba z papierkiem wskaźnikowym/. Ciecz w każdej kolbie uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Mierzyć ekstynkcję po upływie 20 minut przy λ=512 nm stosując jako odnośnik roztwór ślepej próby.

4.2.7.5. Wykonanie oznaczenia. Z roztworu R₁ przygotowanego zgodnie z 4.2.5.5. pobrać odpowiednią ilość w zależności od zawartości Fe₂O₃ i przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm³. Zawartość Fe₂O₃ w 100 cm³ może wahać się w granicach od 0,015 do 0,30 mg. Dodać 5 cm³ chlorowodoru hydroksyloaminy, dokładnie wymieszać i po upływie 2 minut dodać 5 cm³ roztworu 1,10 fenantroliny oraz cytrynianu sodowego do uzyskania pH około 4 /sprawdzić papierkiem wskaźnikowym/. Następnie uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Mierzyć ekstynkcję po kilku godzinach, najlepiej następnego dnia przy λ=512 nm wobec ślepej próby jako odnośnika. Zawartość Fe₂O₃ w roztworze badanym odczytać z krzywej wzorcowej.

4.2.7.6. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku żelazowego /X₅/ obliczyć w procentach według wzoru:

$$X_5 = \frac{b \cdot c}{1000 \cdot a \cdot d} \cdot 100$$

w którym:

- a - odważka próbki kwarcu, g,
- b - ilość mg Fe₂O₃ w próbce roztworu użytego do badań doczytana z krzywej wzorcowej,
- c - rozcieńczenie próbki, cm³,
- d - ilość roztworu w cm³ użyta do badania.

4.2.7.7. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 15% wyniku mniejszego.

4.2.7.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników z dwóch równoległych oznaczeń zgodnie z 4.2.7.7.

4.2.8. Oznaczenie żelaza metalicznego /X₆/

4.2.8.1. Zasada oznaczenia. Oznaczenie polega na przeprowadzeniu metalicznego żelaza z próbki do postaci jonowej w środowisku sublimatu, usunięcia nadmiaru sublimatu przy użyciu kolumny kationitowej, eluacji żelaza 4 n HCl i określeniu zawartości żelaza metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem 1,10 fenantroliny.

4.2.8.2. Przyrządy

- a/ spektrofotometr lub fotokolorymetr z kompletnym wyposażeniem,
- b/ kolumna kationitowa.

4.2.8.3. Przygotowanie kolumny kationitowej. Kationit dowex 50 lub inny o charakterze silnie kwaśnym o wymiarach ziarn 0,2-0,3 mm zalać wodą, a następnie na-

pełnić nim kolumnę o średnicy około 12 mm. Wysokość złoża powinna wynosić około 3-5 cm. /0,5-1 g kationitu/. Kolumnę może stanowić rurka szklana zwężona u dołu /około 2 mm/ zakończona rurką gumową i ściskaczem. Na dole kolumny należy umieścić warstwę waty szklanej uprzednio wygotowanej w HCl i wymytej wodą, która umożliwia wydostawanie się kationitu z kolumny w czasie elucacji. Tak przygotowana kolumna zabezpiecza zatrzymanie około 10 mg Fe_2O_3 . Przed użyciem kolumny należy ją oczyścić przepuszczając 25 cm^3 4 n HCl oraz wodę do reakcji obojętnej w wycieku, a następnie przepuścić 25 cm^3 0,2 n HCl.

4.2.8.4. Odczynniki i roztwory

- a/ chlorek rtęciowy /sublimat/ cz.d.a.,
- b/ kwas solny /1,18/ oraz roztwory: 4 n i 0,2 n,
- c/ odczynniki jak w punkcie 4.2.7.3. b,c,d,e,
- d/ pirogallol, roztwór do pochłaniania
6,5 g pirogallolu rozpuścić w 10 cm^3 wody /roztwór I/ 25 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w 40 cm^3 wody /roztwór II/.
Przed wlaniem do płuczki oba roztwory dokładnie wymieszać,
- e/ wodorotlenek sodowy, roztwór 10%,
- f/ butla z azotem.

4.2.8.5. Wykonanie oznaczenia. W zależności od przypuszczalnej zawartości żelaza metalicznego odważyć 0,5-2 g próbki kwarcu, przygotowanej zgodnie z 3.1.3., i przenieść do kolby stożkowej o pojemności 200 cm^3 , dodać 1 g stałego, utartego sublimatu oraz 30 cm^3 wody. Ogrzać zawartość kolby do wrzenia i gotować około 15 minut. Kolbę odstawić i zatkać korkiem z dwoma otworami, przez które wprowadzić dwie rurki szklane, jedna do wprowadzenia azotu, drugą do jego odpływu. Przepuszczać azot z butli uprzednio oczyszczony w płuczce zawierającej pirogallol, w ciągu 10 - 20 minut do całkowitego ostygnięcia roztworu. Następnie nie przerywając przepływu gazu zablokować rurkę wylotową oraz odciąć dopływ azotu. Pozostawić kolbę z zawartością pod ciśnieniem azotu na przeciąg około 6 godzin, można zostawić na noc. Przesączyć zawartość kolby przez sączonek twardy, kolbę oraz sączonek przemyć starannie gorącą wodą. Przesączyć zbierać do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 zawierającej 3,5 cm^3 kwasu solnego 1+1, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Przepuścić uzyskany roztwór przez kolumnę kationitową, uprzednio przygotowaną, z szybkością 2 $\text{cm}^3/\text{min.}$, a następnie przemyć kolumnę 50 cm^3 kwasu solnego 0,2 n. Następnie eluować żelazo 50 cm^3 4 n HCl. Uzyskany eluat w przypadku małej zawartości Fe poniżej 0,02% odparować ostrożnie na łaźni wodnej do wilgotnej pozostałości, rozcieńczyć wodą do około 30 cm^3 , ogrzać roztwór do wrzenia. Po ostygnięciu przenieść roztwór ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 , dodać 2 cm^3 chlorowodoru hydroksyloaminy, wymieszać i po upływie 2 minut dosać 5 cm^3 roztworu 1,10 fenantroliny oraz cytrynianu sodowego do uzyskania pH około 4 /próba z papierkiem wskaźnikowym/. Przy zawartości Fe powyżej 0,02% nie odparowywać roztworu ale zobojętnić go wodorotlenkiem sodowym 10% do pH około 1. Przenieść do kolby o pojemności 100 cm^3 i postępować jak wyżej. Pomiar ekstynkcji wykonywać przy $\lambda=512$ nm wobec ślepej próby jako odnośnika po upływie 1 godziny.

4.2.8.6. Obliczanie wyników. Zawartość żelaza metalicznego X_6 w przeliczeniu na Fe_2O_3 obliczyć w procentach według wzoru:

$$X_6 = \frac{b \cdot c}{1000 \cdot a \cdot d} \cdot 100$$

w którym:

- a - odważka próbki kwarcu, g,
- b - ilość mg Fe_2O_3 w próbce roztworu użytego do badań odczytana z krzywej wzorcowej,
- c - rozcieńczenie próbki, cm^3 ,
- d - ilość roztworu w cm^3 użyta do badania.

W przypadku wydzielenia opiłków żelaza, postępując zgodnie z 3.1.3.1. należy zdjąć opiłki z folii magnezu, zważyć z dokładnością do 0,001 g i obliczyć ich procentową zawartość w stosunku do 25 g.

4.2.8.7. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 15% wyniku mniejszego.

4.2.8.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną z dwóch równoległych oznaczeń zgodnie z 4.2.8.7.

4.2.9. Oznaczanie zawartości wapnia /CaO/

4.2.9.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na miareczkowaniu wersenianem dwusodowym jonów wapnia wobec kalcesu jako wskaźnika.

4.2.9.2. Przyrządy - biureta z automatycznie nastawianym zerem lub zwykła biureta laboratoryjna o pojemności 10 cm^3 z dokładnością podziałki do $0,02 \text{ cm}^3$.

4.2.9.3. Odczynniki i roztwory

- a/ chlorowodorek hydroksyloaminy,
- b/ chlorowodorek trójetanolaminy, roztwór 30%,
- c/ kalces - stała mieszanina z chlorkiem sodowym /1+100/, roztarta dokładnie w moździerzu,
- d/ kwas fluorowodorowy /40%/,
- e/ kwas siarkowy /1,84/, roztwór 0,1 n,
- f/ kwas solny 1 n,
- g/ pirosiarczan potasu,
- h/ roztwór wzorcowy chlorku wapniowego 0,0100 n.

Rozpuścić 1,0009 g wysuszonego uprzednio w ciągu 4 godzin, w temperaturze 110°C węglanu wapniowego w 20 cm^3 kwasu solnego 1 n, ogrzać do wrzenia, ochłodzić, przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 cm^3 dopełniając wodą do kresy.

1 cm^3 roztworu odpowiada 0,000560 g tlenku wapnia. Oznaczenie molowości roztworu wersenianu według roztworu wzorcowego chlorku wapniowego wykonuje się w następujący sposób: pobrać pipetą do kolby stożkowej o pojemności 250 cm^3 20 cm^3 roztworu wzorcowego, rozcieńczyć do 50 cm^3 wodą, dodać wodorotlenku potasowego i kalcesu do intensywnie różowego zabarwienia roztworu i miareczkować wersenianem do zmiany barwy roztworu na niebieską.

Molowość roztworu wersenianu obliczyć według wzoru:

$$M = \frac{M_1 \cdot V_1}{V}$$

w którym:

- M_1 - molowość roztworu wzorcowego,
 - V_1 - ilość cm^3 roztworu wzorcowego chlorku wapniowego,
 - V - ilość cm^3 roztworu wersenianu.
- i/ urotropina, roztwory 30 i 1%,

- j/ wersenian dwusodowy, roztwór 0,01 n. Rozpuścić 8 g wersenianu w 500 cm³ wody, rozcieńczyć do 2000 cm³ i określić molowość tego roztworu według roztworu wzorcowego chlorku wapniowego,
- k/ wodorotlenek potasowy, roztwór 20%.

4.2.9.4. Wykonanie oznaczeń a. Odważyć około 2 g próbki, przygotowanej zgodnie z 3.1.3., do parownicy platynowej. Postępować zgodnie z 4.2.5.5. do momentu zaprzestania wydzielania się białych dymów SO₃. Pozostałość w parownicze stopić z 1,5 g pirosiarczynu potasu. Stop w parownicze rozpuścić w 0,1 n kwasie siarkowym doprowadzając roztwór prawie do wrzenia. Roztwór przenieść do zlewki o pojemności 250 cm³, parownicę przemyć gorącą wodą. Roztwór ogrzać prawie do wrzenia, dodać 10 cm³ 30% roztworu urotropiny, zlewkę pozostawić na wrzącej łaźni wodnej do opadnięcia osadu, ostudzić i sączyć przez sączek średniej gęstości do kolby miarowej o pojemności 200 cm³, osad przemyć kilkakrotnie 1% roztworem urotropiny, objętość roztworu uzupełnić do kresy wodą /roztwór R₂/. Dokładnie wymieszać, odmierzyć pipetą 100 cm³ roztworu R₂ do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³, zakwaszyć kilkoma kroplami kwasu solnego, dodać kilka kryształków chlorowodoru hydroksyloaminy, 3 cm³ trójetanolaminy, zmieszać i po 5 minutach dodać kalcesu i wodorotlenku potasowego do różowego zabarwienia roztworu. Miareczkować wersenianem do niebieskiego zabarwienia.

4.2.9.5. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu wapniowego /X₇/ obliczyć w procentach według wzoru:

$$X_7 = \frac{b \cdot c \cdot f}{1000 \cdot a \cdot d} \cdot 100$$

w którym:

- a - odważka próbki kwarcu, g,
 b - ilość roztworu wersenianu zużyta do miareczkowania wobec kalcesu, cm³,
 c - rozcieńczenie próbki, cm³,
 d - ilość roztworu /R₂/ zużyta do badania, cm³,
 e - miano roztworu wersenianu, wyrażone w miligramach CaO/cm³.

4.2.9.6. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 10% wyniku mniejszego.

4.2.9.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń zgodnie z 4.2.9.6.

4.2.10. Oznaczanie zawartości magnezu /MgO/

4.2.10.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na miareczkowaniu wersenianem dwusodowym jonów magnezu wobec czerni ET jako wskaźnika.

4.2.10.2. Przyrządy - biureta z automatycznie nastawianym zerem lub zwykła biureta laboratoryjna o pojemności 10 cm³ z dokładnością do 0,02 cm³.

4.2.10.3. Odczynniki i roztwory

- a/ bufor amonowy - 67,5 g chlorku amonowego i 570 cm³ wody amoniakalnej 25% dopełnić do 1000 cm³ wodą,
 b/ cyjanek potasu,
 c/ czern ET - stała mieszanina z chlorkiem sodowym /1+200/ roztarta dokładnie w moździerzu,

d/ roztwór wzorcowy chlorku lub siarczanu magnezu 0,01 n.

Rozpuścić 0,243 g wiórków magnezowych w 30 ml 1 n kwasu solnego lub 2,462 g siarczanu magnezowego 7-mio wodnego w wodzie i dopełnić w kolbie miarowej o pojemności 1000 cm³ do kresy wodą. 1 cm³ roztworu 0,01 n odpowiada 0,000403 g tlenku magnezu.

Miano roztworów sprawdzić wagowo metodą fosforanową.

e/ wersenian dwusodowy, roztwór 0,01 n, przygotowany zgodnie z 4.2.9.3. j. Określić molowość tego roztworu według roztworu wzorcowego chlorku lub siarczanu magnezowego,

f/ wodorotlenek potasowy, roztwór 20%.

4.2.10.4. Wykonanie oznaczenia. Pozostałe w kolbie 100 cm³ roztworu R₂, przygotowanego zgodnie z 4.2.9.4., przenieść ilościowo do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³, dodać 10 cm³ buforu amonowego, kilka kryształków cyjanku potasu, zamieszać, dodać wskaźnika czerni ET do różowego zabarwienia i miareczkować roztworem wersenianu do zmiany barwy na niebieską.

4.2.10.5. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku magnezowego /X₈/ obliczyć w procentach według wzoru:

$$X_8 = \frac{b_1 - b}{1000 \cdot a \cdot d} \cdot c \cdot f \cdot 100$$

w którym:

a - odważka próbki kwarcu, g,

b - ilość roztworu wersenianu zużyta do miareczkowania wobec kalcesu zgodnie z 4.2.9.4., cm³,

b₁ - ilość roztworu wersenianu zużyta do miareczkowania wobec czerni ET, cm³,

c - rozcieńczenie próbki, cm³,

d - ilość roztworu /R₂/ zużyta do badania, cm³,

e - miano roztworu wersenianu wyrażone w miligramach MgO/cm³.

4.2.10.6. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 10% wyniku mniejszego.

4.2.10.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń zgodnie z 4.2.10.6.

4.2.11. Oznaczanie zawartości tlenku sodowego i potasowego /Na₂O i K₂O/

4.2.11.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na fotoelektrycznym pomiarze natężenia promieniowania, emitowanego przez atomy sodu wzbudzonego w płomieniu palnika acetylenowo-powietrznego.

4.2.11.2. Aparatura - fotometr płomieniowy z kompletnym wyposażeniem

4.2.11.3. Odczynniki i roztwory

a/ kwas fluorowodorowy 40%,

b/ kwas siarkowy /1,84/,

c/ kwas solny, roztwór 10%,

d/ roztwór wzorcowy chlorku sodowego 0,1% w stosunku do zawartości Na₂O.

Odważyć 0,9420 g chlorku sodowego, wysuszonego w temperaturze 105-110°C do stałej masy, rozpuścić w wodzie, przelać ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 cm³, dopełnić wodą do kresy w temp. 20°C i dokładnie wymieszać. Przechowywać w szczelnym naczyniu polietylenowym. Trwałość tego roztworu - 6 miesięcy,

e/ roztwór wzorcowy chlorku potasowego 0,1% w stosunku do zawartości K_2O . Odważyć 0,7919 g chlorku potasowego, wysuszonego w temperaturze $105-110^{\circ}C$ do stałej masy, rozpuścić w wodzie, przelać ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 cm^3 , dopełnić wodą do kresy w temperaturze $20^{\circ}C$ dokładnie wymieszać. Przechowywać w szczelnym naczyniu polietylenowym. Trwałość tego roztworu - 6 miesięcy.

4.2.11.4. Sporządzenie krzywej wzorcowej. Do kolb miarowych o pojemności 100 cm^3 ze szkła chemicznego odpornego, wyługowanego wodą, odmierzyć z biurety odpowiednie ilości roztworu wzorcowego chlorku sodowego, przygotowanego zgodnie z 4.2.11.3.d, aby stężenie Na_2O w kolbach wynosiło od $0,001-0,012\text{ g}/100\text{ cm}^3$, a zmieniało się w każdej następnej kolbie o $0,002\text{ g}/100\text{ cm}^3$. Do każdej kolby dodać 10 cm^3 kwasu solnego i dopełnić do kresy wodą w temperaturze $20^{\circ}C$. W ten sam sposób przygotować roztwory chlorku potasu odmierzając takie same ilości roztworu wzorcowego chlorku potasowego, przygotowanego zgodnie z 4.2.11.3.e. Roztwory rozcieńczone przechowywać w szczelnych naczyniach polietylenowych. Trwałość tych roztworów - 2 tygodnie.

Przed wykonaniem pomiarów ustalić optymalne warunki robocze fotometru tj. odpowiednie nadciśnienie powietrza i acetylenu. Rozpylać przez 15 minut roztwór chlorku sodowego o średnim stężeniu przy otwartej przysłonie blaszkowej, stosując filtr interferencyjny dla sodu. Przemyc rozpylacz wodą, ustalić zero na skali galwanometru przy zamkniętym dopływie światła do fotoogniwa.

Wykonać pomiary dla serii roztworów wzorcowych chlorku sodowego przy ustalonej przysłonie irysowej przyrządu. Zmienić filtr na filtr interferencyjny dla potasu i wykonać pomiary dla serii roztworów wzorcowych chlorku potasowego.

Wykreślić krzywe wzorcowe, odkładając na osi rzędnych wartości stężenia Na_2O i K_2O w gramach/ 100 cm^3 roztworu, a na osi odciętych wychylenie galwanometru w jednostkach skali.

4.2.11.5. Wykonanie oznaczenia. Z próbki, przygotowanej zgodnie z 3.1.3., odważyć 2 g w parownicy platynowej, zwilżyć wodą, dodać 20 kropli kwasu siarkowego, wymieszać i dodać około 15 cm^3 kwasu fluorowodorowego, odparować na łaźni wodnej często mieszając, spłukać ścianki parownicy strumieniem wody z tryskawki. Kwas fluorowodorowy dodawać po kilka cm^3 do całkowitego rozłożenia kwarcu, odparować na łaźni wodnej kwas fluorowodorowy, a na łaźni piaskowej lub powietrznej kwas siarkowy do zaniku białych dymów. Przenieść zawartość parownicy ilościowo wodą za pomocą strumienia tryskawki do zlewki o pojemności 100 cm^3 ze szkła odpornego chemicznie, uprzednio wyługowanego wodą. Dodać 10 cm^3 10% kwasu solnego i ogrzać roztwór do wrzenia. Po ochłodzeniu przelać ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 i dopełnić do kresy wodą w temperaturze $20^{\circ}C$. Tak przygotowany roztwór R_3 należy zbadać na fotometrze płomieniowym stosując odpowiednie filtry i zapisując kolejno wychylenie galwanometru dla sodu i potasu i ustalić zawartość tlenku sodowego i potasowego w badanej próbce przy użyciu krzywej wzorcowej. Przed wykonaniem każdej serii pomiarów należy skontrolować krzywe wzorcowe dla sodu i potasu przynajmniej dla trzech roztworów wzorcowych.

4.2.11.6. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku sodowego X_9 i tlenku potasowego X_{10} obliczyć w procentach według wzoru:

$$X_9 = \frac{b}{a} \cdot 100$$

$$X_{10} = \frac{c}{a} \cdot 100$$

w którym:

- a - odważka próbki kwarcu, g,
- b - zawartość tlenku sodowego w badanym roztworze w gramach, odczytana za pomocą krzywej wzorcowej,
- c - zawartość tlenku potasowego w badanym roztworze w gramach, odczytana za pomocą krzywej wzorcowej.

4.2.11.7. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 10% wyniku mniejszego.

4.2.11.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną z dwóch równoległych oznaczeń zgodnie z 4.2.11.7.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE
do BN-71/6714-08

Istotne zmiany w stosunku do BN-63/6714-08

- a/ zmieniono sposób przygotowania średniej próbki laboratoryjnej, który daje większą gwarancję uzyskiwania reprezentatywnej próbki do badań,
- b/ zmieniono warunki analityczne dla oznaczania zawartości SiO_2 całkowitej zawartości żelaza jako Fe_2O_3 ,
- c/ wprowadzono nowe metody spektrofotometryczne lub fotokolorymetryczne dla oznaczania glinu z eriochromocyjaniną R oraz tytanu z solą sodową kwasu 2,7 dwuchlorochromotropowego,
- d/ wprowadzono metody kompleksometryczne oznaczania wapnia i magnezu,
- e/ wprowadzono oznaczanie nowego składnika produktów przemiału w kwarcu - żelaza aparaturowego /metalicznego/.

Wszystkie wyżej wymienione zmiany w toku analizy chemicznej pozwalają na wykonanie wyżej wymienionych oznaczeń z większą precyzją.

SCHEMAT ANALIZY CHEMICZNEJ

