

ODLEWNICTWO	NORMA BRANŻOWA	BN-70
	Odlewnicze materiały formierskie Badania laboratoryjne Analiza chemiczna piasków i glin formierskich	4024-15
		Zamiast BN-66/4024-15
		Grupa katalogowa 159

1. WSTEP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest analiza chemiczna piasków i glin formierskich, obejmująca oznaczenia: strat prażenia, dwutlenku krzemu, żelaza, tlenku glinu, tlenku tytanu, tlenku wapnia, tlenku magnezu oraz węglanów.

1.2. Zakres stosowania metod oznaczeń podano w tabl.1.

Tablica 1

Oznaczenie	Stosowana metoda	Punkt
straty prażenia	wagowa	2.1
dwutlenek krzemu	wagowa przez stapianie	2.2.1
	pospieszna wagowa przez stapianie	2.2.2
żelazo	fotometryczna z rodankiem potasu	2.3.1
	kompleksometryczna z kwasem salicylowym	2.3.2
	pospieszna kompleksometryczna z kwasem salicylowym	2.3.3
tlenek glinu	wagowa z benzoesanem amonu	2.4.1
	kompleksometryczna ze wskaźnikiem PAN	2.4.2
	pospieszna kompleksometryczna ze wskaźnikiem PAN	2.4.3
tlenek tytanu	fotometryczna z wodą utlenioną	2.5.1
	pospieszna fotometryczna z wodą utlenioną	2.5.2
tlenek wapnia	kompleksometryczna z fluoreksonem	2.6.1
	pospieszna kompleksometryczna z fluoreksonem	2.6.2
tlenek magnezu	kompleksometryczna pośrednia z czernią eriochromową	2.7.1
	pospieszna kompleksometryczna pośrednia z czernią eriochromową	2.7.2
węglany	objętościowa	2.8

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Oznaczenie strat przy prażeniu

2.1.1. Zasada oznaczania. Usunięcie z wysuszonej próbki wody związanej, dwutlenku węgla i substancji organicznych drogą prażenia.

2.1.2. Aparatura. Piec muflowy z termoregulacją umożliwiający osiągnąć temperaturę 1000°C.

2.1.3. Wykonanie oznaczania. 1,000 g próbki utartej i wysuszonej do stałej masy w temperaturze 105°C, przygotowanej z próbki laboratoryjnej pobranej zgodnie z PN-73/H-11079 należy rozsypać równomierną warstwę w tyglu porcelanowym i prażyć w piecu muflowym w temperaturze 900 do 1000°C do stałej masy.

2.1.4. Obliczanie wyników. Straty prażenia (X) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{(a - b) \cdot 100}{a}$$

w którym:

a - odważka próbki, g,

b - masa próbki po wyprażeniu, g.

2.1.5. Dokładność oznaczania

straty prażenia	dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami
do 1,0%	0,05%
powyżej 1,0%	0,10%

2.1.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.1.5.

2.2. Oznaczenie dwutlenku krzemu

2.2.1. Metoda wagowa przez stapianie

2.2.1.1. Zasada oznaczania. Stapianie próbki z mieszaniną boraksu i węglanu sodowo-potasowego, wyługowanie stopu wodą i wydzielenie z roztworu kwasu krzemowego przez odparowanie z kwasem solnym. Wyprażenie i zważenie otrzymanego dwutlenku krzemu. Oznaczenie zanie-

Zgłoszona przez Instytut Odlewnictwa
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Odlewnictwa dnia 10 czerwca 1970 r.
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 stycznia 1971 r.
(Mon. Pol. nr 42/1970 poz. 325)

czyszczeń z dwutlenku krzemu przez odparowanie z kwasem fluorowodorowym.

2.2.1.2. Odczynniki i roztwory

a) Mieszanina do stapiania: 2 części wagowe boraksu bezwodnego cz. d. a. i 1 część wagową węgla sodowo-potasowego cz. d. a. wymieszać, starannie utrzyć w moździerzu agatowym. Przygotowaną mieszaninę przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu szklanym.

b) Kwas solny (1, 19) cz. d. a., roztwór 1+1,

c) Kwas solny (1, 19) cz. d. a., roztwór do przemywania: 20 cm³ kwasu solnego (1, 19) rozcieńczyć wodą do objętości 500 cm³.

d) Kwas siarkowy (1, 83) cz. d. a., roztwór 1+4.

e) Kwas fluorowodorowy cz. d. a., roztwór 40-procentowy.

2.2.1.3. Wykonanie oznaczania. 1, 000 g próbki utartej i wysuszonej w temperaturze 105°C do stałej masy, przygotowanej wg PN-73/H-11079, należy wsypać do tygla platynowego pojemności 30 do 50 cm³ i dodać 3 g mieszaniny do stapiania. Zawartość tygla dokładnie wymieszać pręcikiem platynowym lub szklanym i tygiel przykryć przykrywką. Tak przygotowaną próbkę należy stapiać około 2 godz w piecu o temperaturze 900 do 1000°C, dopóki stopiona zawartość tygla nie będzie klarowna, co jest dowodem całkowitego stopienia.

Tygiel oziębić, włożyć do parowniczkę porcelanowej pojemności 400 cm³, dodać małymi porcjami 100 cm³ wody, przykryć parownicę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać dopóki zawartość tygla nie rozpuści się całkowicie. Tygiel i przykrywkę przemyć starannie wodą, do parowniczkę dodać kwasu solnego (1, 19) małymi porcjami, aż do zaprzestania wydzielania się dwutlenku węgla, następnie dodać jeszcze 10 cm³ kwasu solnego (1, 19).

Zawartość parowniczkę odparować do sucha na łaźni wodnej, mieszając od czasu do czasu roztwór w czasie odparowywania, aby uniknąć tworzenia się skorupy na powierzchni roztworu. Po odparowaniu do sucha parowniczkę z pozostałością ostudzić i zwilżyć suchą pozostałość kwasem solnym (1, 19) i rozetrzeć dokładnie pręcikiem szklanym.

Zawartość parowniczkę ponownie odparować do sucha na łaźni wodnej, a następnie prażyć przez 1 godz na płycie grzejnej w temperaturze 135°C, przy czym nie można przekroczyć tej temperatury ze względu na lotność chlorku glinowego. Pozostałość rozetrzeć dokładnie pręcikiem szklanym, zwilżyć 10 cm³ kwasu solnego (1, 19), dodać 80 cm³ gorącej wody i ogrzewać do rozpuszczenia soli. Wydzielony kwas krzemowy przesączyć przez średnią cząstkę ilościowy i przemyć 6 do 8 razy gorącym roztworem kwasu solnego do przemywania oraz 5 do 6 razy gorącą wodą do usunięcia jonów chloru. Przesącz odparować

do sucha. Osad w parowniczkę prażyć w temperaturze 135°C przez 1 godz, oziębić, zwilżyć kwasem solnym (1, 19) rozcieńczyć gorącą wodą i przesączyć, przemywając jak wyżej. Przesącz zachować do następnych oznaczeń. Oba sączki z osadami umieścić w tyglu platynowym, spalać początkowo w niskiej temperaturze aż do spalenia sączków, następnie prażyć w temperaturze 950 do 1000°C do stałej masy i po ostudzeniu zważyć. Osad w tyglu zwilżyć 2 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+4), dodać 5 cm³ kwasu fluorowodorowego, odparować początkowo na płycie grzewczej aż do usunięcia dymów kwasu siarkowego i wyprażyć następnie pozostałość w temperaturze 950 do 1000°C. Powtórzyć odparowywanie, dodając 1 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+4) i 2 cm³ kwasu fluorowodorowego i ponownie wyprażyć jak poprzednio. Pozostałość w tyglu po zważeniu należy stopić z 1 g mieszaniny do stapiania, stop rozpuścić w wodzie, przemyć tygiel platynowy gorącą wodą i uzyskany roztwór dodać do przesącza po oddzieleniu dwutlenku krzemu.

2.2.1.4. Obliczanie wyników. Zawartość dwutlenku krzemu (X_{SiO_2}) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X_{SiO_2} = \frac{(b_1 - b_2) \cdot 100}{a}$$

w którym:

- b_1 - masa tygla z zanieczyszczonym osadem, g,
- b_2 - masa tygla po usunięciu dwutlenku krzemu, g,
- a - odważka próbki, g.

2.2.1.5. Dokładność oznaczania

zawartość dwutlenku krzemu dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami

od 60 do 95 %	0, 25 %
powyżej 95 %	0, 3 0 %

2.2.1.6. Wynik. Za wynik przyjmą średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.2.1.5.

2.2.2. Metoda pospieszna wagowa przez spiekanie

2.2.2.1. Zasada oznaczania. Spiekanie próbki z nadtlakiem sodu w temperaturze 500°C. Rozpuszczenie spieku w wodzie, wydzielanie z roztworu kwasu krzemowego przez odparowanie z kwasem solnym, wyprażenie i zważenie otrzymanego dwutlenku krzemu.

2.2.2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Nadtlenek sodu cz. d. a., stały.
- b) Kwas solny (1, 19) cz. d. a., roztwór do przemywania 1+30.
- c) Kwas siarkowy (1, 83) cz. d. a., roztwór 2+8.
- d) Kwas fluorowodorowy cz. d. a., roztwór 40-procentowy.
- e) Kwaśny siarczan potasowy cz. d. a., stały.

2.2.2.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć 0,500 g próbki utartej i wysuszonej w temperaturze 105°C do stałej masy przygotowanej z próbki laboratoryjnej pobranej zgodnie z PN-73/H-11079, a następnie wsypać do tygla platynowego pojemności 20 do 25 cm³ i dodać 2 g nadtlenu sodu. Zawartość tygla wymieszać dokładnie pręcikiem szklanym lub platynowym i tygiel przykryć przykrywką. Tygiel z zawartością ogrzewać w piecu muflowym przez 10 min w temperaturze 475 do 500°C maksimum. Po upływie tego czasu tygiel ostudzić i następnie włożyć wraz z przykrywką do parowniczkę porcelanową pojemności 400 cm³ lub do zlewki pojemności 600 cm³ zawierającej 100 cm³ wody, przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać dopóki zawartość tygla nie rozpuści się całkowicie. Tygiel i przykrywkę starannie przemyć wodą, do parowniczkę dodać 10 cm³ kwasu solnego (1,19). Zawartość parowniczkę odparować do sucha na łaźni wodnej, mieszając od czasu do czasu roztwór w czasie odparowywania, aby uniknąć tworzenia się skorupy na jego powierzchni.

Po odparowaniu do sucha parowniczkę z pozostałością ostudzić, zwilżyć suchą pozostałość kwasem solnym (1,19) i rozetrzeć dokładnie pręcikiem szklanym. Zawartość parowniczkę ponownie odparować do sucha na łaźni wodnej, a następnie prażyć przez 1 godz na płycie grzewczej w temperaturze 135°C. Pozostałość rozetrzeć dokładnie pręcikiem szklanym, zwilżyć 10 cm³ kwasu solnego (1,19) dodać 100 cm³ gorącej wody i ogrzewać do rozpuszczenia soli. Wydzielony kwas krzemowy przesączyć przez średnio-sączący sączonek i przemyć 6 do 8 razy gorącym roztworem kwasu solnego (1+30) oraz 6 do 7 razy gorącą wodą do usunięcia jonów chloru. Przy pospiesznym oznaczaniu wystarczy jednokrotne odparowywanie roztworu w sposób opisany powyżej. Sączonek z osadem umieścić w tyglu platynowym, wysuszyć, spalać początkowo w niskiej temperaturze, aż do spoielenia sączonek, następnie prażyć w temperaturze 950 do 1000°C do stałej masy. Po ostudzeniu zważyć tygiel z osadem. Osad w tyglu zwilżyć 2 cm³ kwasu siarkowego (2+8) dodać 5 cm³ kwasu fluorowodorowego, odparować początkowo na płycie grzewczej aż do usunięcia dymów kwasu siarkowego i wyprażyć następnie pozostałość w tyglu w temperaturze 950 do 1000°C do stałej masy.

2.2.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość krzemionki (X_{SiO_2}) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X_{SiO_2} = \frac{b_1 - b_2}{a} \cdot 100$$

w którym:

- b_1 - masa tygla z zanieczyszczonym osadem, g,
- b_2 - masa tygla po usunięciu dwutlenku krzemu, g,
- a - odważka próbki, g.

2.2.2.5. Dokładność oznaczania

zawartość krzemionki	dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami
od 60 do 95%	0,35%
powyżej 95%	0,40%

2.2.2.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.2.2.5.

2.3. Oznaczanie całkowitej zawartości żelaza

2.3.1. Metoda fotometryczna z rodankiem potasu

2.3.1.1. Zasada oznaczania. Wytworzenie barwnego połączenia jonów żelaza z rodankiem amonowym w roztworze po oddzieleniu dwutlenku krzemu. Pomiar ekstynkcji barwnego połączenia przy pomocy fotometru Pulfricha.

2.3.1.2. Aparatura. Fotometr Pulfricha z lampą wolframową 30 W, 6 V filtr S57.

2.3.1.3. Odczynniki i roztwory

- a) Rodanek amonowy cz. d. a., roztwór 25-procentowy.
- b) Roztwór wzorcowy żelaza: odważyć 0,5000 g drutu żelaznego do celów analitycznych do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ i dodać 20 cm³ kwasu solnego (1,19). Po rozpuszczeniu żelaza roztwór utlenić na gorąco 1 cm³ kwasu azotowego (1,40), wygotować tlenki azotu, oziębic zawartość kolby i uzupełnić wodą do kreski (roztwór 1). Odmierzyć 50 cm³ tego roztworu, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³ i dopełnić do kreski wodą. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,00005 g żelaza (roztwór 2).

2.3.1.4. Wykonanie oznaczania. Roztwór po oddzieleniu dwutlenku krzemu oziębic, przelać do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, uzupełnić wodą do kreski i starannie wymieszać. Jest to roztwór wyjściowy do następnych oznaczeń - roztwór A.

Odmierzyc: przy zawartości żelaza od 0 do 1% - 50 cm³ roztworu A,
 przy zawartości żelaza od 1 do 2% - 25 cm³ roztworu A,
 przy zawartości żelaza powyżej 2 do 5% - 10 cm³ roztworu A i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³. Do kolby dodać 5 cm³ 25-procentowego roztworu rodanku amonowego, dopełnić do kreski wodą, wymieszać i po upływie 10 min zmierzyć ekstynkcję roztworu przy użyciu fotometru Pulfricha, postępując się kuwetą 1 cm³, filtrem S57 i lampą wolframową. Jako roztwór kompensacyjny stosować wodę. Zabarwienie roztworu utrzymuje się około 30 min i w tym okresie należy dokonać pomiaru.

2.3.1.5. Obliczanie wyników. Po zmierzeniu ekstynkcji roztworu określić zawartość żelaza przy pomocy krzywej kalibracji. Krzywą kalibracji wykreślić w oparciu o

następujące postępowanie. Do 4 kolb pomiarowych, każda pojemności 100 cm³ dodać kolejno przy pomocy biurety 5, 10, 15, 20 cm³ wzorcowego roztworu żelaza (roztwór 2). Do każdej z kolb dodać następnie po 25 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), 5 cm³ 25-procentowego roztworu rodanku amonowego, uzupełnić wodą do kreski i starannie wymieszać zawartość kolby. Po upływie 10 min oznaczyć ekstynkcję roztworu postępując zgodnie z 2.3.1.4. Po przeprowadzeniu pomiarów ekstynkcji roztworów wzorcowych wykreślić krzywą ekstynkcji odmierając na osi odciętych zawartość żelaza w miligramach lub w procentach, a na osi rzędnych odpowiednie wartości ekstynkcji. Dla każdego punktu zgodnie z tabl. 2 należy sporządzić dwa roztwory i wykonać dwa oznaczania ekstynkcji.

Tablica 2

Zawartość żelaza przy odważce, %			Ilość cm ³ roztworu wzorcowego
0,1 g	0,05 g	0,02 g	
0,25	0,50	1,25	5,0
0,50	1,00	2,50	10,0
0,75	1,50	3,75	15,0
1,00	2,00	5,00	20,0

2.3.1.6. Dokładność oznaczania

zawartość żelaza	dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami
do 1%	0,08%
od 1 do 2%	0,10%
od 2 do 5%	0,15%

2.3.1.7. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.3.1.6.

2.3.2. Metoda kompleksometryczna z kwasem salicylowym (dla zawartości powyżej 0,5%)

2.3.2.1. Zasada oznaczania. W roztworze po oddzieleniu dwutlenku krzemu, kompleksometryczne zmiareczkowanie jonów żelaza kompleksorem III wobec kwasu salicylowego.

2.3.2.2. Odczynniki i roztwory. We wszystkich oznaczeniach zmiareczkowania kompleksometrycznego stosować wodę podwójnie destylowaną.

a) Komplekson III czyli wersenian dwusodowy – roztwór mianowany 0,01 M i 0,005 M: 3,721 g kompleksonu III rozpuścić w wodzie w kolbie miarowej pojemności 1 dm³ przygotowując roztwór 0,01 M lub w 2 dm³ przygotowując roztwór 0,005 M. Po rozpuszczeniu kompleksonu III zawartość kolby uzupełnić do kreski wodą. Miano roztworu nastawić na czyste żelazo. W tym celu odmierzyć biuretą 50 cm³ roztworu wzorcowego żelaza (roztwór 1) przygotowanego

zgodnie z 2.3.1.3 b) do kolby stożkowej pojemności 500 cm³. Dodać około 100 cm³ wody i doprowadzić roztwór za pomocą amoniaku i kwasu solnego do wartości pH około 1,8. Wskazane jest stosowanie zamiast papierka uniwersalnego, papierka wskaźnikowego o zakresie pH 1,3 do 2,6. Następnie dodać 5 cm³ roztworu kwasu salicylowego, ogrzać roztwór do temperatury 40°C i miareczkować jak podano w 2.3.2.3. Miano roztworu kompleksonu III wyrażone w gramach żelaza na 1 cm³ obliczyć wg wzoru

$$f = \frac{0,0005 \cdot c}{b}$$

w którym:

0,0005 – zawartość żelaza w gramach zawarta w 1 cm³ roztworu wzorcowego,

c – dodana objętość roztworu żelaza w cm³,

b – objętość kompleksonu III zużyta do zmiareczkowania odmierzonej ilości roztworu żelaza w cm³.

b) Kwas salicylowy cz. d. a. – roztwór alkoholowy 2-procentowy; odważyć 2 g kwasu salicylowego do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³ rozpuścić w 96-procentowym alkoholu etylowym i następnie uzupełnić alkoholem do kreski.

c) Kwas solny (1,19) cz. d. a., roztwór 1+1.

d) Amoniak (0,90) cz. d. a., roztwór 1+1.

2.3.2.3. Wykonanie oznaczania.

Z roztworu wyjściowego A (p. 2.3.1.4) znajdującego się w kolbie pomiarowej odmierzyć 100 cm³ i przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 cm³. Dodać około 100 cm³ wody, doprowadzić roztwór za pomocą roztworu amoniaku i kwasu solnego do pH około 1,8. Sprawdzić pH roztworu za pomocą papierka wskaźnikowego o zakresie pH 1,3 do 2,6. Dodać 5 cm³ roztworu kwasu salicylowego, ogrzać roztwór do temperatury 40°C i miareczkować przy zawartości żelaza od 0,5 do 1,0‰ 0,005 M roztworem kompleksonu III, przy wyższych zawartościach żelaza 0,01 M roztworem kompleksonu III do przejścia fioletowego zabarwienia roztworu w żółte.

Roztwór po oznaczeniu żelaza pozostawić do kompleksometrycznego oznaczania tlenu glinu.

2.3.2.4. Obliczanie wyników.

Zawartość żelaza (X_{Fe}) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X_{Fe} = \frac{fb100}{a}$$

w którym:

f – miano roztworu kompleksonu III wyrażone w gramach żelaza na 1 cm³.

b – objętość roztworu kompleksonu III zużyta do zmiareczkowania w cm³,

a – odważka próbki, g.

2.3.2.5. Dokładność oznaczania

zawartość żelaza	dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami
od 0,5 do 1,0%	0,05%
od 1,0 do 2,0%	0,07%
od 2,0 do 5,0%	0,15%
powyżej 5,0%	0,20%

2.3.2.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.3.2.5.

2.3.3. Metoda pospieszna kompleksometryczna z kwasem salicylowym

2.3.3.1. Zasada oznaczania. Roztworzenie próbki w rozcieńczonym kwasie solnym. Usunięcie krzemu przez odparowanie z kwasem fluorowodorowym w obecności kwasu siarkowego. Zmiareczkowanie jonów żelaza kompleksonem III wobec kwasu salicylowego.

2.3.3.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,19) cz. d. a., roztwór 1+1.
- Kwas siarkowy (1,83) cz. d. a.
- Kwas fluorowodorowy cz. d. a., roztwór 40-procentowy.

Pozostałe odczynniki i roztwory jak w 2.3.2.2.

2.3.3.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć 0,200 g piasku lub gliny z próbki utartej i wysuszonej w temperaturze 105°C do stałej masy, przygotowanej zgodnie z PN-73/H-11079, przenieść do parownicy platynowej pojemności około 100 do 200 cm³, dodać 10 cm³ kwasu solnego (1+1) i ogrzewać pod szkiełkiem zegarkowym do rozpuszczenia próbki. Następnie dodać 5 cm³ wody, 3 do 5 kropli kwasu siarkowego (1,82) oraz 15 cm³ kwasu fluorowodorowego. Roztwór odparować do zaniku białych dymów kwasu siarkowego. Po oziębieniu parownicy pozostałość zwilżyć wodą, dodać około 3 do 5 kropli kwasu siarkowego oraz 10 do 15 cm³ kwasu fluorowodorowego i ponownie odparować do sucha. Pozostałość po oziębieniu rozpuścić w 20 cm³ kwasu solnego (1+1) i 30 cm³ wody. Ogrzewać, aż roztwór będzie całkiem klarowny. Klarowny roztwór przenieść do kolby stożkowej o pojemności 500 cm³ i postępować dalej jak podano w 2.3.2.3.

Roztwór po oznaczeniu żelaza pozostawić do kompleksometrycznego oznaczania tlenu glinu.

2.3.3.4. Obliczanie wyników. Zawartość żelaza (X_{Fe}) w procentach obliczyć tak jak podano w 2.3.2.4.

2.3.3.5. Dokładność oznaczania

zawartość żelaza	dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami
od 0,5 do 1,0%	0,05%
od 1 do 2,0%	0,07%

od 2 do 5,0%	0,15%
powyżej 5,0%	0,20%

2.3.3.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.3.3.5.

2.4. Oznaczanie zawartości tlenu glinu2.4.1. Metoda wagowa z benzoesanem amonu

2.4.1.1. Zasada oznaczania. Wydzielenie wodorotlenku żelaza i tytanu, wodorotlenku sodu lub potasu z roztworu po oddzieleniu dwutlenku krzemu. Wytrącenie benzoesanem amonu glinu w postaci benzoesu glinu. Wyprażenie benzoesu glinu do tlenu glinu i zważenie go.

2.4.1.2. Odczynniki i roztwory

- Wodorotlenek potasowy cz. d. a., roztwór 25-procentowy.
- Wodorotlenek sodowy cz. d. a., roztwór 25-procentowy.
- Chlorek amonowy cz. d. a., stały.
- Kwas solny (1,19) cz. d. a., roztwór 1+3.
- Amoniak (0,90) cz. d. a., roztwór 1+3.
- Kwas octowy lodowaty cz. d. a.
- Hydrosiarczyn cz. d. a., stały.
- Chlorowodorek hydroksyloaminy cz. d. a., stały.
- Benzoesan amonu - roztwór 10-procentowy: rozpuścić 100 g benzoesu amonowego w 500 cm³ gorącej wody, roztwór ostudzić i dopełnić wodą do objętości 1 dm³. Gdy roztwór jest mętny, należy go przesączyć. W przypadku braku benzoesu amonowego sporządzić roztwór z kwasu benzoesowego: do 110 cm³ amoniaku (0,90) wlać 750 cm³ wody, ogrzać do temperatury 60°C i rozpuścić w nim 88 g kwasu benzoesowego. Po ostudzeniu dopełnić wodą do objętości 1 dm³.
- Benzoesan amonowy - roztwór do przemywania: do 25 cm³ 10-procentowego roztworu benzoesu amonowego dodać 10 cm³ kwasu octowego lodowatego i następnie uzupełnić wodą do objętości 1 dm³.

2.4.1.3. Wykonanie oznaczania. Z roztworu wyjściowego A (p. 2.3.1.4) znajdującego się w kolbie pomiarowej o pojemności 500 cm³ odmierzyć 100 cm³ i przenieść do zlewki pojemności 400 cm³. Roztwór ogrzać tak, aby temperatura roztworu nie przekroczyła 50°C i wytrącić roztworem wodorotlenku potasowego lub sodowego wodorotlenku żelaza i tytanu, przy czym wodorotlenek potasu należy dodać w nadmiarze. Po opadnięciu osadu przesączyć go przez sączek średniosącący i przemyć kilkakrotnie gorącą wodą. Przesącz zakwasić roztworem kwasu solnego (1+3), dodać 2 g chlorku amonowego i następnie roztworem amoniaku (1+3) przy ciągłym mieszaniu do pojawienia się pierwszego nieznikającego zmętnienia.

Zobojętnienie należy prowadzić bardzo starannie, unikając nadmiaru amoniaku. Do zobojętnionego roztworu dodać

1 cm³ kwasu octowego lodowatego, 1 g hydrosiarczynu sodowego (lub chlorowodoru hydroksyloaminy) przy ciągłym mieszaniu roztworu. Roztwór zagrzać do wrzenia, dodać 25 cm³ 10-procentowego roztworu benzoesu amonowego przy ciągłym mieszaniu zawartości zlewki oraz nieco miazgi z bibuły ilościowej do sączenia. Zlewkę przykryć szkłem zegarkowym, odstawić na łaźnię wodną ogrzaną do temperatury 60 do 80°C do opadnięcia osadu.

Po skoagulowaniu osadu przesączyć go bezzwłocznie przez sączek ilościowy średniosącący i przemyć sączek z osadem 5 do 6 razy gorącym roztworem benzoesu amonowego do przemywania. Osad na sączku rozpuścić w gorącym roztworze kwasu solnego (1+3), zbierając roztwór do zlewki, w której przeprowadzono wytrącenie benzoesu glinowego. Sączek należy przemyć bardzo starannie gorącą wodą. Powtórzyć wytrącenie glinu benzoesaniem amonowym w sposób podany wyżej. Wydzielony benzoesan glinowy przesączyć przez sączek ilościowy średniosącący, przemyć 5 do 6 razy gorącym roztworem benzoesu amonowego do przemywania. Sączek z osadem umieścić w tyglu, wysuszyć i spalać początkowo w niskiej temperaturze (aż do spopielenia sączka), następnie prażyć w temperaturze 800 do 900°C do stałej masy i po ostudzeniu zważyć.

2.4.1.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku glinu ($X_{Al_2O_3}$) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X_{Al_2O_3} = \frac{b \cdot 100}{a}$$

w którym:

- b – masa osadu tlenku glinu w gramach,
a – odważka próbki w gramach.

2.4.1.5. Dokładność oznaczania

zawartość tlenku glinu dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami

do 0,20%	0,02%
od 0,20 do 1,00%	0,05%
od 1 do 5%	0,10%
od 5 do 10%	0,16%
powyżej 10%	0,20%

2.4.1.6 Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.4.1.5.

2.4.2. Metoda kompleksometryczna ze wskaźnikiem PAN

2.4.2.1. Zasada oznaczania. W roztworze po oddzieleniu dwutlenku krzemu, kompleksometryczne miareczkowanie jonów glinu wobec złożonego wskaźnika kompleksonianu miedzi i PAN, po uprzednim związaniu jonów żelaza.

2.4.2.2. Odczynniki i roztwory. Duża czułość metod miareczkowania kompleksometrycznego wymaga do sporządzenia roztworów odczynników, roztworów mianowanych oraz do rozcieńczenia roztworów – wody podwójnie destylowanej.

a) Komplekson III, czyli wersenian dwusodowy – roztwór mianowany 0,005 M i roztwór mianowany 0,002 M. Roztwór 0,005 M – 3,7244 g kompleksonu III odważyć do kolby pomiarowej pojemności 2 dm³, rozpuścić w wodzie i po rozpuszczeniu dopełnić do kreski wodą. 1 cm³ ściśle 0,005 M roztworu kompleksonu III odpowiada 0,0002449 g Al₂O₃. Miano roztworu nastawiać na próbkę wzorcową lub czysty glin. Stosując próbkę wzorcową postępować zgodnie z 2.4.2.3. Stosując do nastawienia czysty glin postępować następująco: odważyć 0,532 g czystego glinu lub jego soli w takiej ilości, aby zawartość glinu wynosiła w niej 0,532 g i rozpuścić w 50 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) w zlewce pojemności 250 cm³ przykrywając zlewkę szkłem zegarkowym. Po rozpuszczeniu glinu przełać zawartość zlewki do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, oziębic i uzupełnić wodą do kreski. 1 cm³ tego roztworu zawiera 0,000532 g glinu lub 0,0010 g Al₂O₃. Odmierzyć biuretą 25 cm³ roztworu do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, rozcieńczyć wodą do objętości około 200 cm³, skontrolować pH roztworu za pomocą papierka uniwersalnego i doprowadzić roztwór przy pomocy amoniaku i kwasu solnego do pH = 3. Dodać 2 do 3 krople kompleksonianu miedzi, 2 do 3 krople wskaźnika PAN oraz roztworu octanu amonowego do wyraźnego różowego zabarwienia i miareczkować kompleksonem III jak podano w 2.4.2.3.

Miano roztworu kompleksonu III wyrażone w w gramach Al₂O₃ na 1 cm³ obliczyć wg wzoru

$$f = \frac{0,001 \cdot a}{b}$$

w którym:

- 0,001 – zawartość Al₂O₃ w gramach w 1 cm³ roztworu wzorcowego,
a – objętość roztworu wzorcowego glinu pobrana do miareczkowania w cm³,
b – objętość roztworu kompleksonu III zużytego do miareczkowania odmierzonej ilości roztworu wzorcowego w cm³.
- b) Kwas solny (1,19), cz. d. a.
c) Amoniak 0,90) cz. d. a.
d) Kwas salicylowy – roztwór alkoholowy 2-procentowy: odważyć 2 g kwasu salicylowego do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, rozpuścić w 96-procentowym alkoholu etylowym i następnie uzupełnić alkoholem do kreski.
e) Papierki uniwersalne – wskaźnikowy.
f) Kompleksonian miedzi: rozpuścić 2,4971 g siarczanu miedzi w 100 cm³ wody oraz osobno 3,721 g kompleksonu III w 100 cm³ wody, następnie oba roztwory złączyć.
g) Octan amonowy cz. d. a., roztwór 20-procentowy.
h) Wskaźnik PAN cz. d. a., roztwór alkoholowy 0,1-procentowy: odważyć 0,1 g wskaźnika PAN do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³ rozpuścić w 96-procentowym alkoholu etylowym i następnie uzupełnić alkoholem do kreski.

2.4.2.3. Wykonanie oznaczania. Przy oznaczaniu tlenku glinu w piaskach oznaczenie przeprowadzić w roztworze po oznaczeniu żelaza metodą miareczkowania kompleksometrycznego, w przypadku oznaczania żelaza w glinach odmierzyć 50 cm³ roztworu wyjściowego do kolby stożkowej pojemności 500 cm³ i rozcieńczyć wodą do objętości około 200 cm³. Skontrolować pH roztworu za pomocą papierka uniwersalnego i doprowadzić kwasowość roztworu przy pomocy kwasu solnego i amoniaku do pH = 2. Roztwór ogrzać do temperatury 40°C, dodać 5 cm³ roztworu kwasu salicylowego i w razie wystąpienia fioletowego zabarwienia ostrożnie dodawać kroplami komplekson aż do ukazania się barwy żółtej. Następnie roztwór zagotować, dodać 2 do 3 krople kompleksonu miedzi, 2 do 3 krople wskaźnika PAN oraz octanu amonowego do wyraźnego różowego zabarwienia, zagrząć do wrzenia i natychmiast miareczkować kompleksem III bardzo powoli przy energicznym mieszaniu roztworu. Gdy roztwór ulegnie ochłodzeniu w czasie miareczkowania, należy go podgrzać do wrzenia i dodać octanu amonowego. Za końcowy punkt miareczkowania przyjąć moment, w którym żółta barwa roztworu nie zmienia się mimo dodawania octanu amonowego i dalszego podgrzewania.

2.4.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku glinowego ($X_{Al_2O_3}$) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X_{Al_2O_3} = \frac{f \cdot b \cdot 100}{a}$$

w którym:

- a - odważka próbki w gramach,
- b - objętość roztworu kompleksonu zużyta do miareczkowania (tylko Al_2O_3) w cm³,
- f - miano roztworu kompleksonu III wyrażone w gramach Al_2O_3 na 1 cm³.

2.4.2.5. Dokładność oznaczania

zawartość tlenku glinu dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami

od 0,05 do 1,00%	0,03%
od 1,00 do 2,00%	0,07%
od 2,00 do 3,00%	0,15%

2.4.2.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.4.2.5.

2.4.3. Metoda pospieszna kompleksometryczna ze wskaźnikiem PAN

2.4.3.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbek w kwasie azotowym. Usunięcie krzemu przez odparowanie z kwasem fluorowodorowym w obecności kwasu siarkowego. Kompleksometryczne zmiareczkowanie jonów glinu mianowanym roztworem kompleksonu III wobec złożonego wskaźnika: kompleksonu miedzi i PAN.

2.4.3.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy (1,40) cz. d. a., roztwór 1+1.
- b) Kwas siarkowy (1,83) cz. d. a.

c) Kwas fluorowodorowy cz. d. a., roztwór 40-procentowy.

Pozostałe odczynniki i roztwory jak w punkcie 2.4.2.2.

2.4.3.3. Wykonanie oznaczania. Roztwór po zmiareczkowaniu jonów żelaza zagotować, dodać 2 do 3 krople kompleksonu miedzi, 2 do 3 krople wskaźnika PAN i dalej postępować tak jak podano w 2.4.2.3.

2.4.3.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku glinowego ($X_{Al_2O_3}$) w procentach obliczyć tak jak podano w 2.4.2.4.

2.4.3.5. Dokładność oznaczania

zawartość tlenku glinu dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami

od 0,05 do 1,00%	0,03%
od 1,00 do 2,00%	0,07%
od 2,00 do 3,00%	0,15%

2.4.3.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.4.3.5.

2.5. Oznaczenie zawartości tlenku tytanu

2.5.1. Metoda fotometryczna z wodą utlenioną

2.5.1.1. Zasada oznaczania. Utlenienie tytanu w roztworze po oddzieleniu kwasu krzemowego nadtlenku wodoru w obecności kwasu fosforowego i kwasu siarkowego. Pomiar ekstynkcji barwnego połączenia przy użyciu fotometru Pulfricha.

2.5.1.2. Aparatura. Fotometr Pulfricha z lampą wolframową 30 W, 6 V, filtr S47.

2.5.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas fosforowy (1,70) cz. d. a.

b) Kwas siarkowy (1,83) cz. d. a., roztwór 1+1 i 5+95.

c) Nadtlenek wodoru cz. d. a., roztwór 3-procentowy: 10 cm³ 30-procentowego nadtlenku wodoru rozcieńczyć wodą do objętości 100 cm³.

d) Siarczan amonowy cz. d. a., stały.

e) Tlenek tytanu cz. d. a., roztwór wzorcowy: odważyć 0,1000 g TiO_2 do zlewki pojemności 250 cm³ i rozpuścić w 20 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1) z dodatkiem 8 g siarczanu amonowego. Roztwór odparować do odpędzenia białych dymów kwasu siarkowego, oziębici zlewkę, dodać około 150 cm³ roztworu kwasu siarkowego (5+95) cel rozpuszczenia wydzielonego osadu i następnie zawartość zlewki przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³. Z kolby zawartość kolby uzupełnić wodą do kreski i starannie wymieszać. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,0001 g TiO_2 .

2.5.1.4. Wykonanie oznaczania. Z roztworu wyjściowego A (p. 2.3.1.4) odmierzyć 50 cm³ roztworu do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³. Dodać do roztworu w kolbie 2 cm³ kwasu fosforowego do zaniku żółtego zabarwie-

nia, następnie 10 cm³ kwasu siarkowego (1+1) 5 cm³ 3-procentowego roztworu nadtlenku wodoru oziębić, uzupełnić wodą do kreski i starannie wymieszać. Zmierzyć ekstynkcję roztworu przy użyciu fotometru Pulfricha, postępując się kuwetą 5 cm przy zawartości tlenku tytanu do 0,50% lub kuwetą 1 cm przy zawartości tlenku tytanu powyżej 0,50%, oraz filtrem S47 i lampą wolframową. Jako roztwór porównawczy stosować roztwór próbki, do której nie dodano roztworu nadtlenku wodoru.

2.5.1.5. Obliczanie wyników. Po zmierzeniu ekstynkcji roztworu odczytać zawartość tytanu z krzywej kalibracji. Krzywą kalibracji (ekstynkcji) wykreślić w oparciu o następujące postępowanie: przy zawartości tlenku tytanu do 0,50% i odważyć 0,100 g próbki; do 5 kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ dodać kolejno przy pomocy biurety 1,2,3, 5, 6 cm³ wzorcowego roztworu tlenku tytanu. Do każdej z kolb dodać 2 cm³ kwasu fosforowego (1,70), 10 cm³ kwasu siarkowego (1+1) i 5 cm³ 3-procentowego roztworu nadtlenku wodoru. Roztwór oziębić, uzupełnić wodą zawartość do kreski i starannie wymieszać zawartość kolby. Zmierzyć ekstynkcję barwnych roztworów, postępując się kuwetą 5 cm, postępując zgodnie z 2.5.1.4. Po przeprowadzeniu pomiarów ekstynkcji roztworów wzorcowych, wykreślić krzywą ekstynkcji, odmierzając na osi odciętych procentową zawartość tlenku tytanu, a na osi rzędnych wartości ekstynkcji. Dla każdego punktu należy sporządzić dwa roztwory i wykonać dwa pomiary ekstynkcji.

2.5.1.6. Dokładność oznaczania

zawartość tlenku tytanu dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami

do 0,25%	0,04%
od 0,25 do 0,50%	0,05%

2.5.1.7. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z punktem 2.5.1.6.

2.5.2. Metoda pospieszna fotometryczna z wodą utlenioną

2.5.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym, usunięcie krzemu przez odparowanie z kwasem fluorowodorowym w obecności kwasu siarkowego. Utlenienie tytanu nadtlenkiem wodoru w obecności kwasu fosforowego i kwasu siarkowego. Pomiar ekstynkcji barwnego połączenia przy użyciu fotometru Pulfricha.

2.5.2.2. Aparatura. Fotometr Pulfricha tak jak podano w 2.5.1.2.

2.5.2.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny cz. d. a. (1,18), roztwór 1+1.
- Kwas siarkowy cz. d. a. (1,83).
- Kwas fluorowodorowy roztwór 40-procentowy.

Pozostałe odczynniki-takie jak podano w 2.5.1.3.

2.5.2.4. Wykonanie oznaczania. Odważyć 0,200 g piasku lub gliny z próbki utartej i wysuszonej w temperaturze 105°C do stałej masy, przygotowanej zgodnie z EN-70/4024-26, przenieść do parownicy platynowej pojemności około 100 cm³. Dodać 10 cm³ kwasu solnego (1+1) i ogrzewać pod szkiełkiem zegarkowym do rozpuszczenia próbki, oziębić, dodać 5 cm³ wody, 3 do 5 kropli kwasu siarkowego oraz 15 cm³ kwasu fluorowodorowego. Roztwór odparować do zaniku białych dymów kwasu siarkowego. Po oziębieniu parowniczką, pozostałość zwilżyć wodą, dodać 3 do 5 kropli kwasu siarkowego oraz 5 do 10 cm³ kwasu fluorowodorowego i ponownie odparować do sucha. Pozostałość po oziębieniu rozpuścić w 20 cm³ kwasu solnego (1+1) i 30 cm³ wody. Ogrzewać aż roztwór będzie klarowny a następnie po oziębieniu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³ i dalej postępować tak jak podano w 2.5.1.4.

2.5.2.5. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku tytanu w procentach obliczyć tak jak podano w 2.5.1.5.

2.5.2.6. Dokładność oznaczania

zawartość tlenku tytanu dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami

do 0,25%	0,04%
od 0,25 do 0,50%	0,05%

2.5.2.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.5.2.6.

2.6. Oznaczanie zawartości tlenku wapnia

2.6.1. Metoda kompleksometryczna z fluoreksonem

2.6.1.1. Zasada oznaczania. Przeprowadzenie próbki do roztworu, oddzielenie kwasu krzemowego, wodorotlenków żelaza, glinu i tytanu, kompleksometryczne zmiareczkowanie jonów roztworem kompleksonu III wobec fluoreksoneu.

2.6.1.2. Odczynniki i roztwory. Duża czułość metod miareczkowania kompleksometrycznego wymaga do sporządzenia roztworów odczynników, roztworów mianowanych oraz do rozcieńczania roztworów - wody podwójnie destylowanej.

- Mieszanina do stapiania: 2 części wagowe boraksu bezwodnego i 1 część wagowa węgla sodowo-potasowego wymieszać starannie i utrzeć w moździerzu agatowym. Przygotowaną mieszaninę przechowywać w szczelnie zamkniętym słoiku.
- Kwas solny (1,19) cz. d. a., roztwór 1+1.
- Kwas solny (1,19) cz. d. a. roztwór do przemywania 1+25.
- Kwas siarkowy (1,83) cz. d. a., roztwór 1+4.
- Kwas fluorowodorowy cz. d. a., roztwór 40-procentowy.
- Amoniak /0,90/ cz. d. a.
- Chlorowodorek hydroksyloaminy cz. d. a., stały.

h) Nadsiaroczan amonu cz. d. a. , stały.

i) Chlorowodorek trójetanoloaminy cz. d.a. - stały. W przypadku braku chlorowodoru trójetanoloaminy, przygotować go z ciekłej trójetanoloaminy w sposób następujący: zmieszać 1 część 25 procentowego roztworu kwasu solnego z 1 częścią trójetanoloaminy, oziębic i odsączyć wydzielony chlorowodorek trójetanoloaminy przy użyciu lejka Büchnera, następnie przemyć 96-procentowym alkoholem etylowym i wysuszyć.

j) Wodorotlenek potasowy cz. d. a. , roztwór 25-procentowy.

k) Fluorekson cz. d. a. : 0,1 g fluoreksonu rozetrzeć dokładnie z 10 g chlorku potasowego cz. d. a. , w moździerzu agatowym.

l) Komplekson III cz. d. a. czyli wersenian dwusodowy cz. d. a. , roztwór mianowany 0,005 M. Przygotować go tak jak podano w punkcie 2,3.2.2 a/. Miano roztworu nastawic na próbkę wzorcową lub sól wapnia. Stosując próbkę wzorcową postępować zgodnie z 2.6.1.3.; przy nastawianiu miana roztworu na czystą sól wapnia postępować następująco: odważyć 0,178 g węglanu wapniowego do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ i rozpuścić w 10 cm³ kwasu solnego (1+1). Gdy roztwór jest klarowny, uzupełnić wodą zawartość kolby do kreski. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,00010 g CaO (przy założeniu, że węglan wapnia był czysty do analizy oraz że zawiera ilość tlenu wapnia wynikającą ze stechiometrycznego przeliczenia).

Odmierzyć z biurety 10 cm³ roztworu wzorcowego tlenu wapnia do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, rozcieńczyć wodą do około 100 cm³, dodać 0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy i dalej postępować tak jak podano w 2.6.1.3.

Miano roztworu kompleksonu III wyrażone w gramach CaO na 1 cm³ obliczyć wg wzoru

$$f = \frac{0,0001 c}{b}$$

w którym:

0,0001 - zawartość CaO w gramach w 1 cm³ roztworu wzorcowego,

c - objętość dodanego roztworu wzorcowego tlenu wapnia, cm³,

b - objętość roztworu kompleksonu III zużytego do zmiareczkowania odmierzanej ilości roztworu wzorcowego tlenu wapnia w 1 cm³.

2.6.1.3. Wykonanie oznaczenia. Roztwór po oddzieleniu dwutlenku krzemu uzyskany w sposób podany w 2.3.1.4 objętości około 150 cm³ przenieść do zlewki pojemności 400 cm³, dodać amoniaku (0,90) w nadmiarze oraz 1 g nadsiaroczanu amonowego. Zawartość zlewki zagrzać do wrzenia i w tej temperaturze utrzymywać przez kilka minut, uważając, aby roztwór przez cały czas gotowania był amoniakalny. W ten sposób zostają wydzielone jony żelaza, glinu i tytanu, w postaci wodorotlenków. Po opadnięciu osadu i oziębieniu, zawartość zlewki przenieść ostrożnie do

kolby pomiarowej pojemności 250 cm³, uzupełnić wodą do kreski, starannie wymieszać i sączyć roztwór przez suchy fałdowany sączek do suchej zlewki. Pobrać pipetą 100 cm³ tego roztworu do kolby stożkowej pojemności 500 cm³ rozcieńczyć wodą do objętości około 200 cm³, dodać 0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy, 0,2 g chlorowodoru trójetanoloaminy, 25 cm³ roztworu wodorotlenku potasowego, około 0,05 g fluoreksonu i natychmiast zmiareczkować roztworem kompleksonu III do zaniku żółtozielonej fluorescencji i przejścia roztworu w bezbarwny lub różowy.

2.6.1.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu wapnia (X_{CaO}) w procentach obliczyć według wzoru

$$X_{CaO} = \frac{f b 100}{a}$$

w którym:

f - miano roztworu kompleksonu III wyrażone w gramach CaO na 1 cm³,

b - objętość roztworu kompleksonu III zużyta do zmiareczkowania, cm³,

a - odważka próbki, g.

2.6.1.5. Dokładność oznaczania

zawartość tlenu wapnia dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami

do 0,50%	0,03%
powyżej 0,50%	0,05%

2.6.1.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.6.1.5.

2.6.2. Metoda przyspieszona kompleksometryczna z fluoreksonem

2.6.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym, usunięcie krzemu oraz odparowanie z kwasem fluorowodorowym w obecności kwasu siarkowego, kompleksometryczne zmiareczkowanie jonów wapnia mianowanym roztworem kompleksonu III wobec wskaźnika fluoreksonu.

2.6.2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,19) cz. d. a. , roztwór 1+1.

b) Kwas siarkowy (1,83) cz. d. a.

c) Kwas fluorowodorowy cz. d. a. , roztwór 40-procentowy.

Pozostałe odczynniki i roztwory jak w 2.6.1.2.

2.6.2.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć 0,200 g piasku lub gliny z próbki utartej i wysuszonej w temperaturze 105°C do stałej masy przygotowanej zgodnie z PN-73/H-11079 przenieść do parownicy platynowej pojemności około 100 do 200 cm³. Dodać 10 cm³ kwasu solnego (1+1) i ogrzewać pod szkiełkiem zegarkowym do rozpuszczenia próbki. Następnie dodać 5 cm³ wody, 3 do 5 kropli kwasu siarkowego (1,83) oraz 15 cm³ kwasu fluorowodorowego.

Roztwór odparować do zaniku białych dymów kwasu siarkowego. Po oziębieniu parowniczką, pozostałość zwilżyć wodą, dodać około 3 do 5 kropli kwasu siarkowego oraz 10 do 15 cm³ kwasu fluorowodorowego i ponownie odparować do sucha. Pozostałość po oziębieniu rozpuścić w 20 cm³ kwasu solnego (1+1) i 30 cm³ wody. Ogrzewać aż roztwór będzie całkiem klarowny. Klarowny roztwór przenieść do zlewki pojemności 400 cm³ i dalej postępować zgodnie z 2.6.1.3.

2.6.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu wapnia X_{CaO} w procentach obliczyć tak jak podano w 2.6.1.4.

2.6.2.5. Dokładność oznaczania

zawartość tlenu wapnia dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami

do 0,50%	0,03%
powyżej 0,50%	0,05%

2.6.2.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.6.2.5.

2.7. Oznaczanie tlenu magnezu

2.7.1. Metoda kompleksometryczna pośrednia z czernią eriochromową

2.7.1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym, usunięcie krzemu przez odparowanie z kwasem fluorowodorowym w obecności kwasu siarkowego. Kompleksometryczne zmiareczkowanie sumy jonów wapnia i magnezu wobec czerni eriochromowej T, a następnie jonów wapnia wobec fluoreksonu. Obliczenie zawartości tlenu magnezu z różnicy (CaO + MgO) - CaO.

2.7.1.2. Odczynniki i roztwory. Duża czułość metod miareczkowania kompleksometrycznego wymaga do sporządzenia roztworów odczynników, roztworów mianowanych oraz do rozcieńczania roztworów, wody podwójnie destylowanej.

a) Czerni eriochromowa T; 0,1 g czerni eriochromowej T cz. d. a., rozetrzeć dokładnie z 10 g chlorku sodowego cz. d. a. w moździerzu agatowym.

b) Cyjanek potasowy cz. d. a., stały.

Pozostałe odczynniki jak w 2.6.1.2.

2.7.1.3. Wykonanie oznaczania. Pobrać pipetą 100 cm³ roztworu uzyskanego zgodnie z 2.6.1.3, po odsączeniu wodorotlenków żelaza, glinu i tytanu, do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, rozcieńczyć wodą do objętości około 200 cm³, dodać 0,2 g chlorowodoru hydroksyloaminy, 0,2 g chlorowodoru trójetanoloaminy, 25 cm³ amoniaku (0,90) 0,2 g cyjanu potasu, 0,05 g czerni eriochromowej i natychmiast miareczkować roztworem kompleksonu III do zmiany barwy z amarantowej na niebieską.

2.7.1.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu magnezu (X_{MgO}) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X_{MgO} = \frac{f(b_1 - b_2) 100}{a}$$

w którym:

- b_1 - objętość roztworu kompleksonu III zużyta do zmiareczkowania wobec czerni eriochromowej T, cm³,
- b_2 - objętość roztworu kompleksonu III, zużytego do zmiareczkowania wobec fluoreksonu, cm³,
- a - odważka próbki, g.

2.7.1.5. Dokładność oznaczania

zawartość tlenu magnezu	dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami
do 0,50%	0,04%
powyżej 0,50%	0,06%

2.7.1.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.7.1.5.

2.7.2. Metoda pospieszna kompleksometryczna pośrednia z czernią eriochromową

2.7.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym, usunięcie krzemu przez odparowanie z kwasem fluorowodorowym w obecności kwasu siarkowego. Kompleksometryczne zmiareczkowanie sumy jonów wapnia i magnezu wobec czerni eriochromowej T, a następnie jonów wapnia wobec fluoreksonu. Obliczenie zawartości tlenu magnezu z różnicy (CaO + MgO) - CaO.

2.7.2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,19) cz. d. a., roztwór 1+1.

b) Kwas siarkowy (1,83) cz. d. a.

c) Kwas fluorowodorowy cz. d. a., roztwór 40-procentowy.

Pozostałe odczynniki i roztwory jak w 2.7.1.2.

2.7.2.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć 0,200 g piasku lub gliny utartej i wysuszonej w temperaturze 105°C do stałej masy przygotowanej zgodnie z PN-73/H-11079, przenieść do parownicy platynowej pojemności około 100 do 200 cm³. Dodać 10 cm³ kwasu solnego (1+1) i ogrzewać pod szkiełkiem zegarkowym do rozpuszczenia próbki. Następnie dodać 5 cm³ wody, 3 do 5 kropli kwasu siarkowego (1,83) oraz 15 cm³ kwasu fluorowodorowego. Roztwór odparować do zaniku białych dymów kwasu siarkowego. Po oziębieniu parowniczką pozostałość zwilżyć wodą, dodać około 3 do 5 kropli kwasu siarkowego oraz 10 do 15 cm³ kwasu fluorowodorowego i ponownie odparować do sucha. Pozostałość po oziębieniu rozpuścić w 20 cm³ kwasu solnego (1+1) i 30 cm³ wody. Ogrzewać aż roztwór będzie całkiem klarowny. Klarowny roztwór przenieść do zlewki pojemności 400 cm³ i dalej postępować zgodnie z 2.7.1.3.

2.7.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu magnezu (X_{MgO}) w procentach obliczyć tak, jak podano w 2.7.1.4.

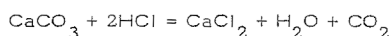
2.7.2.5. Dokładność oznaczania

zawartość tlenu magnezu	dopuszczalna różnica między dwoma oznaczeniami
do 0,50%	0,04%
powyżej 0,50%	0,06%

2.7.2.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z 2.7.2.5.

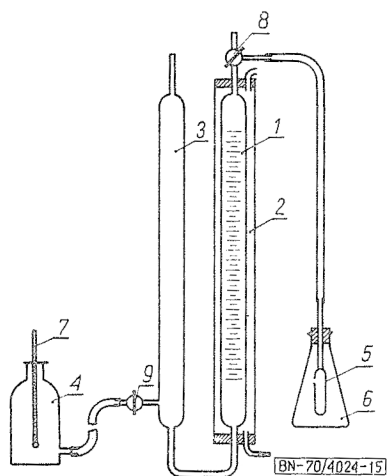
2.8. Oznaczanie zawartości węglanów

2.8.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie węglanów za pomocą pomiaru objętości wydzielonego dwutlenku węgla pod wpływem działania kwasu solnego na badaną próbkę. Pomiar przeprowadza się za pomocą aparatu Scheiblera, zgodnie z reakcją



2.8.2. Aparatura i przyrządy

a) Aparat Scheiblera (rysunek).



1 - biureta pomiarowa pojemności 280 cm³ z podziałką co 1 cm³, 2 - płaszcz wodny, 3 - biureta pomocnicza, 4 - naczynie szklane do wyrównywania poziomów cieczy pojemności 500 cm³, 5 - fiołka na kwas solny pojemności 30 cm³, 6 - kolba stożkowa pojemności 300 cm³, 7 - termometr,

8 - kurek trójdrożny, 9 - kurek dwudrożny.

b) Wycechowany barometr do pomiaru ciśnienia.

2.8.3. Odczynniki i roztwory

a) Chlorek sodowy cz. d. a., roztwór nasycony (do napełniania obu biuret i naczynia do wyrównywania poziomów cieczy). Rozpuszczalność NaCl w temperaturze 20°C wynosi 35,85 g / 100 cm³.

b) Kwas solny cz. d. a. (1,19), roztwór 1+1.

2.8.4. Wykonanie oznaczania. Próbkę badanego materiału pobranego zgodnie z normą PN-73/H-11079, wysuszyć w temperaturze 105 do 100°C do stałej masy, po uprzednim utarci jej w moździerzu porcelanowym, a następnie agatowym w celu dokładnego rozdrobnienia. Z próbki tej odważyć 10,0000 g (dla zawartości węglanów do 10%)

lub 5,000 g (dla wyższej zawartości węglanów) i umieścić w kolbie stożkowej 6 pojemności 300 cm³. Przed rozpoczęciem właściwego pomiaru, otworzyć kurek trójdrożny 8 w ten sposób, aby zapewnić połączenie biurety pomiarowej z otaczającą atmosferą i ustawić poziom cieczy na podziałce zerowej biurety. Fiolkę 5 napełnić około 20 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), w ten sposób, aby kwas solny nie wylewał się przez otwór we fiolce. Kolbę stożkową zamknąć korkiem gumowym, w którym umieszczona jest fiołka zawierająca roztwór kwasu solnego (nie powodując przy tym wylania się kwasu z fiolki), połączonym rurką gumową. Ponownie skontrolować poziom cieczy w biurecie i następnie przekręcić kurek trójdrożny 8 odcinając połączenie biurety z atmosferą, a łącząc biuretę z fiolką 5 i kolbą stożkową 6. Otworzyć dolny kurek 9 i spuścić z biurety pomocniczej pewną objętość chlorku sodowego do naczynia, wyrównującego poziom cieczy 4 i kurek 9 zamknąć. Przechylić kolbę stożkową w ten sposób, aby kwas solny wylał się z fiolki na badaną próbkę.

W przypadku gwałtownego wywiązywania się dwutlenku węgla spuszczać w dalszym ciągu roztwór chlorku sodowego z biurety pomocniczej 3 do naczynia 4, przy czym przez cały czas reakcji poziom cieczy w biurecie pomocniczej powinien być niższy o 1 do 2 cm³ niż w biurecie pomiarowej. Po każdym spuszczeniu cieczy kurek 9 zamknąć. Po ustaniu gwałtownej reakcji wydzielania dwutlenku węgla, wstrząsnąć kolbę od czasu do czasu, przez okres 15 min, dotykając przy tym jedynie korka kolby, a nie samej kolby, obserwując jednocześnie poziom cieczy w biurecie pomiarowej. Jeżeli poziom cieczy utrzymuje się na jednej i tej samej wysokości przyjmuje się, że reakcja wywiązywania dwutlenku węgla jest całkowicie zakończona. Następnie podnieść naczynie szklane 4 otworzyć kurek 9 i ustalić poziom cieczy w naczyniu szklanym 4 i w obu biuretach na jednej wysokości. Po wyrównaniu poziomów zamknąć kurek 9 i odczytać liczbę cm³ wywiązanego dwutlenku węgla. Z kolei otworzyć kurek 8, przy czym poziom cieczy w obu biuretach nie powinien ulec zmianie. Jeżeli poziom cieczy ulega zmianie, oznaczenie należy powtórzyć.

2.8.5. Obliczanie wyników. Zawartość węglanów (Y) w procentach obliczyć wg wzoru

$$Y = \frac{b \cdot K}{a}$$

w którym:

b - objętość dwutlenku węgla, cm³,

K - współczynnik odczytany z tabl. 3, uwzględniający temperaturę i ciśnienie,

a - odważka próbki, g.

Tablica 3

Ciężnienie		Wartości współczynnika K przy temperaturze, °C						
mm Hg	kN/m ²	17	18	19	20	21	22	23
730	97,325	0,40012	0,39830	0,37649	0,39468	0,39287	0,39102	0,38916
731	97,458	0,40068	0,39889	0,39704	0,39523	0,39342	0,39157	0,38971
732	97,592	0,40123	0,39941	0,39759	0,39578	0,39397	0,39212	0,39025
733	97,725	0,40179	0,39997	0,39815	0,39633	0,39451	0,39266	0,39080
734	97,858	0,40235	0,40052	0,39870	0,39688	0,39506	0,39321	0,39134
735	97,992	0,40290	0,40108	0,39925	0,39743	0,39561	0,39376	0,39189
736	98,125	0,40346	0,40163	0,39981	0,39798	0,39616	0,39431	0,39244
737	98,258	0,40402	0,40219	0,40036	0,39853	0,39671	0,39485	0,39298
738	98,392	0,40457	0,40274	0,40091	0,39909	0,39726	0,39540	0,39353
739	98,525	0,40513	0,40330	0,40147	0,39964	0,39781	0,39595	0,39407
740	98,658	0,40569	0,40385	0,40202	0,40019	0,39836	0,39649	0,39462
741	98,792	0,40624	0,40441	0,40257	0,40074	0,39891	0,39704	0,39504
742	98,925	0,40680	0,40496	0,40313	0,40129	0,39946	0,39759	0,39571
743	99,058	0,40736	0,40552	0,40368	0,40184	0,40001	0,39814	0,39626
744	99,192	0,40791	0,40607	0,40423	0,40239	0,40056	0,39868	0,39680
745	99,325	0,40847	0,40663	0,40479	0,40294	0,40111	0,39923	0,39735
746	99,458	0,40903	0,40718	0,40534	0,40350	0,40166	0,39978	0,39789
747	99,592	0,40959	0,40774	0,40589	0,40405	0,40221	0,40033	0,39844
748	99,725	0,41014	0,40829	0,40644	0,40460	0,40275	0,40087	0,39898
749	99,858	0,41070	0,40885	0,40700	0,40515	0,40330	0,40142	0,39953
750	99,992	0,41126	0,40940	0,40755	0,40570	0,40385	0,40197	0,40007
751	100,125	0,41181	0,40996	0,40810	0,40626	0,40440	0,40252	0,40062
752	100,258	0,41237	0,41051	0,40866	0,40680	0,40505	0,40306	0,40117
753	100,392	0,41293	0,41107	0,40921	0,40735	0,40550	0,40361	0,40171
754	100,525	0,41348	0,41162	0,40976	0,40790	0,40605	0,40416	0,40226
755	100,658	0,41404	0,41218	0,41032	0,40846	0,40660	0,40471	0,40280
756	100,792	0,41460	0,41273	0,41087	0,40901	0,40715	0,40525	0,40335
757	100,825	0,41515	0,41329	0,41142	0,40956	0,40770	0,40580	0,40389

2.8.6. Dokładność oznaczania. Dopuszczalna różnica dwutlenku węgla - 1 cm³).
 między dwoma równoległymi oznaczeniami wynosi 0,04% 2.8.7. Wynik. Za wynik przyjęć średnią arytmetyczną
 CaCO₃ (przy założeniu dokładności odczytu wydzielonego wyników równoległych oznaczeń zgodnych z 2.8.6.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Odlewnic-
 twa.

2. Normy związane
 PN-73/H-11079 Odlewnicze materiały formierskie. Bada-
 nia laboratoryjne. Pobieranie próbek