

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-72
	Substancje specjalnie czyste	6195-04
	Rodanek sodowy do produkcji włókna poliakrylonitrylowego	Grupa katalogowa 1814

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest rodanek sodowy dwuwodny otrzymywany z roztworu rodanku sodowego wytwarzanego z odpadowego cyjanowodoru powstającego przy produkcji akrylonitrylu.

Rodanek sodowy ma:

- wzór sumaryczny $\text{NaCNS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- masę cząsteczkową 117,10 (1962),
- inną nazwę — tiocyjanian sodowy.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Rodanek sodowy stosuje się głównie do produkcji włókna sztucznego poliakrylonitrylowego.

1.3. Normy związane

PN-67/C-04500 Produkty chemiczne. Wytyczne pobierania i przygotowywania próbek
 PN/C-60010 Chemiczne badania i próby. Przyrządy do pobierania próbek. Zgłębniki do produktów sypkich i w kawałkach
 PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników, roztworów pomocniczych oraz roztworów do kolorymetrii i nefelometrii
 PN-64/O-79021 System wymiarowy opakowań
 PN-65/O-79030 Opakowania transportowe. Bębny drewniane i tekturowe. Szereg wymiarowy
 PN-67/O-79252 Produkty w opakowaniach transportowych. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe

2. OZNACZENIE

RODANEK SODOWY SPECJALNIE CZYSTY
 BN-72/6195-04 SWW 1222-642

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Rodanek sodowy powinien mieć postać bezbarwnych kryształów dobrze rozpuszczalnych w wodzie. Roztwór rodanku sodowego po zadaniu roztworem wodorotlenku sodowego nie powinien wydzielać zapachu amoniaku.

3.2. Wymagania

Wymagania	
a) Substancji nierozpuszczalnych w wodzie, %, najwyżej	0,0010
b) pH roztworu 50-procentowego	6 ÷ 8
c) Soli amonowych	wg 5.4.4
d) Rodanku sodowego NaCNS, %, najmniej	67,5 ÷ 70
e) Żelaza (Fe^{3+}), %, najwyżej	0,0002
f) Chlorków (Cl^-), %, najwyżej	0,010
g) Siarczanów (SO_4^{2-}), %, najwyżej	0,050
h) Substancji reagujących z jodem jako $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, %, najwyżej	0,05
i) Metali ciężkich jako Pb^{2+} , %, najwyżej	0,0010
j) Innych związków siarki jako S^{2-} , %, najwyżej	0,0020
k) Glinu (Al^{3+}), %, najwyżej	0,0001
l) Arsenu (As^{3+}), %, najwyżej	0,0002
ł) Baru (Ba^{2+}), %, najwyżej	0,0005
m) Wapnia (Ca^{2+}), %, najwyżej	0,0005
n) Cynku (Zn^{2+}), %, najwyżej	0,0005
o) Liczba zabarwienia	12

Za zgodą odbiorcy Z.W.Sz. „Anilana” dopuszcza się zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie, najwyżej 0,001%.

Ustalone wielkości zanieczyszczeń podane w h, i, j, k, l, ł, m, n gwarantuje dostawca bez konieczności wykonywania analiz.

1) Symbol wg SWW: 1222-642.

Zakłady Elektrochemiczne „Ząbkowice”
 Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego dnia 10 lutego 1972 r.
 jako norma obowiązująca w zakresie produkcji od dnia 1 października 1972 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 1/1972 poz. 1)

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Rodanek sodowy należy pakować w worki z tworzyw sztucznych (polichlorku winylu lub polietylenu) — wiązane, umieszczone w bębnach sklejkowych lub tekturowych o wymiarach wg PN-65/O-79030, pojemności 50 kg. Za zgodą odbiorcy można stosować inne opakowania o ile zabezpieczają one produkt co najmniej w takim stopniu jak poprzednio wymienione opakowanie i mają wymiary zgodne z zasadami systemu wymiarowego opakowań wg PN-64/O-79021.

Do każdego opakowania należy przymocować etykietę zawierającą:

- nazwę lub znak wytwórni,
- oznaczenie wg 2,
- datę produkcji,
- numer partii,
- masę brutto i netto,
- oznaczenie wg PN-67/O-79252 p. 2.4.6.

4.2. Przechowywanie. Rodanek sodowy należy przechowywać w szczelnie zamkniętych opakowaniach i w suchych, przewiewnych magazynach.

4.3. Transport. Rodanek sodowy należy przewozić krytymi środkami transportu. Środek przewożony przed załadowaniem należy przygotować przez usunięcie gwoździ oraz zabezpieczenie śrub, haków, wystających części, które mogą spowodować uszkodzenie opakowań.

Rodanek sodowy należy ładować ustawiając bębny ściśle obok siebie na całej powierzchni wagonu jedno- lub dwuwarstwowo, zabezpieczając je przed przesuwaniem i przewróceniem za pomocą klinów itp.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań. Badania obejmują oględziny zewnętrzne na zgodność z 3.1 oraz

- oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie (3.2 a),
- oznaczanie pH 50-procentowego roztworu (3.2 b),
- oznaczanie zawartości soli amonowych (3.2 c),
- oznaczanie zawartości rodanku sodowego (3.2 d),
- oznaczanie zawartości żelaza (3.2 e),
- oznaczanie zawartości chlorków (3.2 f),
- oznaczanie zawartości siarczanów (3.2 g),
- oznaczanie zawartości substancji reagujących z jodem (3.2 h),
- oznaczanie zawartości metali ciężkich (3.2 i),
- oznaczanie zawartości innych związków siarki (3.2 j),

- oznaczanie zawartości glinu (3.2 k),
- oznaczanie zawartości arsenu (3.2 l),
- oznaczanie zawartości baru (3.2 ł),
- oznaczanie zawartości wapnia (3.2 m),
- oznaczanie zawartości cynku (3.2 n),
- oznaczanie liczby zabarwienia (3.2 o).

5.2. Wielkość partii. Partię stanowi jednorazowa dostawa rodanku sodowego przeznaczona dla jednego odbiorcy.

5.3. Pobieranie próbek. Próbki należy pobierać wg PN-67/C-04500. Z każdej partii produktu podlegającego badaniu należy wybrać w sposób losowy, w zależności od liczby opakowań w partii, liczbę opakowań wg tabl. 2.

Tablica 2

Liczba opakowań w partii	Liczba opakowań, którą należy wybrać do pobierania próbek
do 4	wszystkie
5 ÷ 15	5
16 ÷ 25	7
26 ÷ 63	8
64 ÷ 160	9
powyżej 160	10

Z każdego wylosowanego opakowania należy pobrać 5 próbek pierwotnych, każda o masie co najmniej 100 g. Próbki należy pobierać zgłębnikiem 5 lub 6 wg PN/C-60010 z całej warstwy produktu. Pobrane próbki pierwotne należy zsympać razem w czystym, suchym naczyniu zabezpieczającym produkt przed zanieczyszczeniem. Otrzymaną w ten sposób próbkę ogólną miesza się dokładnie i zmniejsza do wielkości wymaganej dla średniej próbki laboratoryjnej. Masa średniej próbki laboratoryjnej nie powinna być mniejsza niż 2000 g. Pakowanie, przechowywanie i oznakowanie średniej próbki laboratoryjnej należy wykonać wg PN-67/C-04500 p. 6.1, 6.2, 6.3. Próbkę rozjemczą należy przechowywać w ciągu 2 miesięcy.

5.4. Opis badań

5.4.1. Oględziny zewnętrzne polegają na sprawdzeniu postaci, barwy oraz nieobecności zanieczyszczeń obcych. Oględziny należy przeprowadzać nieuzbrojonym okiem.

5.4.2. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie. Odważyć około 900 g próbki badanej na wadze technicznej z dokładnością do 0,5 g. Próbkę rozpuścić w zlewce pojemności 1,5 cm³ w 150 cm³ wody destylowanej, ogrzać do temperatury 40°C, a następnie przesączyć do czystej kolby ssawkowej przez uprzednio

wysuszony i zważony tygiel szklany G-3. Roztwór z kolby ssawkowej przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, następnie tygiel z osadem przemywać do tej samej kolby ssawkowej, dalszymi 150 cm³ wody, do zaniku reakcji na jon rodankowy (próba z ałunem żelazowym wobec kwasu azotowego). Przemywać należy porcjami, przepłukując każdorazowo kolbę ssawkową przesączem. Roztwór z przemycia tygla szklanego przenieść do kolby pomiarowej zawierającej badany roztwór. Kolbę uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Roztwór zachować do dalszych oznaczeń.

Tygiel z osadem wysuszyć w suszarce w temperaturze 105 ÷ 110°C do stałej masy. Po wysuszeniu i ochłodzeniu w eksykatorze tygiel zważyć na wadze analitycznej. Zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie (X_1) obliczyć w procentach według wzoru

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m}$$

w którym:

- m — odważka badanego produktu, g,
- m_1 — masa tygla z osadem po wysuszeniu, g,
- m_2 — masa tygla pustego, g.

5.4.2.1. Wynik. Należy wykonać dwa równoległe oznaczenia. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 20% wyniku niższego.

5.4.3. Oznaczenie pH 50-procentowego roztworu

5.4.3.1. Aparatura

- a) Pehametr z elektrodą szklaną i kalomelową.
- b) Mieszadło magnetyczne.

5.4.3.2. Wykonanie oznaczenia. Przed wykonaniem oznaczenia należy skalibrować pehametr przy użyciu roztworu buforowego o pH = 7, układ elektrod przemyć wodą destylowaną i wysuszyć elektrody bibułką. Do oznaczenia pobrać około 30 cm³ roztworu wg 5.4.2 i zanurzyć w nim elektrody tak, aby nie dotykały mieszadeł i były oddalone co najmniej 1 cm od dna zlewki. Roztwór mieszać do czasu ustalenia się zapisu pH. Pomiar wykonać dwukrotnie.

5.4.3.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń.

5.4.4. Oznaczenie zawartości soli amonowych

5.4.4.1. Odczynniki i roztwory

Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 20-procentowy.

5.4.4.2. Wykonanie oznaczenia. Do próbki odmierzyć 1 cm³ roztworu wg 5.4.2 i 5 cm³ roztworu wodorotlenku sodowego i podgrzać do wrzenia. Zapach amoniaku nie może być wyczuwalny.

5.4.5. Oznaczenie zawartości rodanku sodowego

5.4.5.1. Odczynniki i roztwory

- a) Ałun żelazowo-amonowy cz.d.a.
- b) Azotan srebra cz.d.a. roztwór 0,1n.
- c) Kwas azotowy cz.d.a. roztwór 1 + 1.
- d) Rodanek amonowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

5.4.5.2. Wykonanie oznaczenia. Do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ odmierzyć z biurety 25 cm³ roztworu wg 5.4.2, dopełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać. 25 cm³ tak przygotowanego roztworu pobrać do kolby stożkowej pojemności 300 cm³, po czym dodać z biurety 50 cm³ roztworu azotanu srebra, 20 cm³ kwasu azotowego i 1 cm³ ałunu żelazowo-amonowego. Nadmiar azotanu srebra odmiareczkować roztworem rodanku amonowego. Zawartość rodanku sodowego (X_2) obliczyć w procentach według wzoru

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0081064 \cdot 1000 \cdot 1000 \cdot 100}{m \cdot 25 \cdot 25} = \frac{(V - V_1) \cdot 1297,02}{m}$$

w którym:

- V — objętość ściśle 0,1n roztworu użytego do analizy, cm³,
- V_1 — objętość ściśle 0,1n roztworu rodanku amonowego zużytego do miareczkowania nadmiaru azotanu srebra, cm³,
- m — ilość rodanku sodowego zawarta w 1 dm³ roztworu wg 5.4.2, g,
- 0,0081064 — ilość rodanku sodowego odpowiadająca 1 dm³ ściśle 0,1n roztworu azotanu srebra, g.

5.4.5.3. Wynik. Należy wykonać dwa równoległe oznaczenia. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 0,2% wyniku niższego.

5.4.6. Oznaczenie zawartości żelaza metodą spektrofotometryczną

5.4.6.1. Odczynniki i roztwory

- a) Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 1-procentowy.
- b) Roztwór 2,2-dwupirydyli przygotowany wg PN-68/C-06500.

c) Wzorcowy roztwór żelaza przygotowany wg PN-68/C-06500, rozcieńczony w stosunku 10 : 990. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,001 mg Fe³⁺.

5.4.6.2. Aparatura

- Spektrofotometr lub fotokolorymetr Spekol.
- Kuwety 4 cm.
- Pipety bezpieczeństwa.

5.4.6.3. Wykonanie oznaczania. Do 4 kolb pomiarowych pojemności 50 cm³ oznaczonych kolejno I, II, III i IV odpipetować po 20 cm³ roztworu wg 5.4.2. Do kolb III i IV dodać po 5 cm³ wzorcowego roztworu żelaza. Do kolb I, II, III i IV dodać po 5 cm³ roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy używając pipety bezpieczeństwa. Do kolb II i IV dodać po 10 cm³ roztworu 2,2-dwupirydyli. Następnie uzupełnić wszystkie kolby wodą do kreski i zmierzyć ekstynkcję roztworów przy długości fali 520 mm.

Zawartość żelaza (X_3) obliczyć w procentach według wzoru

$$X_3 = \frac{5 \cdot 0,000001 \cdot a \cdot 100 \cdot 1000}{(b - a) \cdot m \cdot 20} = \frac{0,025 \cdot a}{(b - a) \cdot m}$$

w którym:

- | | |
|----------|--|
| a | — ekstynkcja roztworu badanego, |
| b | — ekstynkcja roztworu z dodatkiem 0,000005 g Fe ³⁺ , |
| m | — odważka badanego produktu wg 5.4.2, g, |
| 5 | — ilość roztworu wzorcowego żelaza dodana do kolb II i IV, cm ³ , |
| 0,000001 | — zawartość żelaza w 1 cm ³ roztworu wzorcowego. |

5.4.6.4. Wynik. Należy wykonać dwa równoległe oznaczania. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 20% wyniku niższego.

5.4.7. Oznaczanie zawartości żelaza (metoda zastępcza)

5.4.7.1. Odczynniki i roztwory

- Alkohol izoamylowy cz.
- Kwas azotowy cz.d.a. (1,4).
- Kwas solny cz.d.a., roztwór 1 + 1.
- Rodanek amonowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- Roztwór wzorcowy żelaza przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 1 : 999. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,001 mg Fe³⁺.

5.4.7.2. Wykonanie oznaczania. Do cylindra kolorometrycznego z doszlifowanym korkiem pojemności 100 cm³ odmierzyć 25 cm³ roztworu wg 5.4.2, rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 50 cm³, dodać 1 cm³ roztworu kwasu solnego, 0,5 cm³ kwasu azotowego, 10 cm³ alkoholu izoamylowego. Tak przygotowany roztwór dobrze wytrząsnąć. Zabarwienie warstwy alkoholowej nie powinno być intensywniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego przygotowanego równoległe i zawierającego w tej samej objętości 1 cm³ roztworu kwasu solnego, 0,5 cm³ kwasu azotowego, 10 cm³ roztworu rodanku amonowego, 10 cm³ alkoholu izoamylowego oraz 4,5 cm³ roztworu wzorcowego żelaza.

5.4.8. Oznaczanie zawartości chlorków

5.4.8.1. Odczynniki i roztwory

- Azotan srebra cz.d.a., roztwór 0,1n.
- Kwas azotowy cz.d.a., roztwór 1 + 1.
- Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 25-procentowy.
- Woda utleniona cz.d.a., roztwór 30-procentowy.
- Wzorcowy roztwór chlorków przygotowany wg PN-68/C-06500, rozcieńczony w stosunku 1 : 99. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,01 mg Cl⁻.

5.4.8.2. Wykonanie oznaczania. 10 cm³ roztworu wg 5.4.2 odmierzyć do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać. Do zlewki pojemności 100 cm³ odmierzyć 10 cm³ tak przygotowanego roztworu, dodać 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego i 7 cm³ roztworu wody utlenionej. Roztwór ogrzać do wrzenia pod dobrze działającym wyciągiem (wydziela się gazowy cyjanowódor) i utrzymywać w tej temperaturze aż do odparowania do objętości około 20 cm³, po czym rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 50 cm³ spłukując ścianki zlewki od góry i ponownie odparowywać do objętości 20 cm³. Czynność tę powtarzać 3 ÷ 4 krotnie aż do całkowitego rozłożenia rodanku.

Po rozłożeniu rodanku i ostudzeniu, roztwór przesączyć przez twardy sączek, uprzednio przemyty kilkakrotnie gorącą wodą, zbierając przesącz do cylindra kolorometrycznego. Sączek przemyć wodą destylowaną do zaniku reakcji na jon chlorkowy (próba z azotanem srebra). Następnie do przesączu dodać 1 cm³ roztworu kwasu azotowego, 1 cm³ roztworu azotanu srebra i porównać z roztworem porównawczym.

Rodanek sodowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe zmętnienie będzie słabsze lub równe zmętnieniu roztworu porównawczego, zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz 9 cm³ roztworu wzorcowego chlorków.

5.4.9. Oznaczanie zawartości siarczanów

5.4.9.1. Odczynniki i roztwory

- Chlorek barowy cz.d.a., roztwór 5-procentowy.
- Czerwień metylova, roztwór 0,1-procentowy.
- Kwas solny cz.d.a (1,19), roztwór 1 + 1.

5.4.9.2. Wykonanie oznaczania. Odmierzyć 100 cm³ roztworu wg 5.4.2 do zlewki pojemności 400 cm³ i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 200 ÷ 250 cm³. Roztwór zubożyć rozcieńczonym kwasem solnym wobec czerwieni metylowej, po czym dodać 0,5 cm³ kwasu solnego (1,18) i ogrzewać na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 10 min. Do roztworu dodać powoli 25 cm³ roztworu chlorku barowego i wymieszać, a następnie roztwór pozostawiać na łaźni wodnej na 2 godz. Roztwór przesączyć przez suchy, zważony uprzednio tygiel Schotta G-4. Osad na sączku przemyć wodą do zaniku reakcji na jon rodankowy (próba z alunem żelazowo-amonowym). Resztki roztworu odsączyć za pomocą próżni w ciągu 5 ÷ 10 min, po czym lejek z osadem wysuszyć do stałej masy w temperaturze 105 ÷ 110°C.

Zawartość siarczanów (X_4) obliczyć w procentach według wzoru

$$X_4 = \frac{m_1 \cdot 0,4115 \cdot 1000 \cdot 100}{m \cdot 100} = \frac{m_1 \cdot 411,5}{m}$$

w którym:

- m_1 — masa osadu BaSO₄, g,
 m — odważka badanego produktu wg 5.4.2, g,
 0,4115 — współczynnik przeliczeniowy BaSO₄ na SO₄²⁻.

5.4.9.3. Wynik. Należy wykonać dwa równoległe oznaczania. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 20% wyniku niższego.

5.4.10. Oznaczanie substancji reagujących z jodem

5.4.10.1. Odczynniki i roztwory

- Jod cz.d.a., roztwór 0,01n.
- Jodek potasowy cz.d.a., roztwór 5-procentowy.
- Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- Skrobia cz.d.a., roztwór 1-procentowy.

5.4.10.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 250 cm³ odmierzyć 10 cm³ roztworu wg 5.4.2, dodać 50 cm³ wody destylowanej, 1 cm³ roztworu kwasu siarkowego, 10 cm³ roztworu jodku potasowego i 0,5 cm³ roztworu skrobi. Zawartość kolby miareczkować roztworem jodu do uzyskania niebieskiego zabarwienia roztworu. Zawartość substancji reagujących z jodem (X_5) w przeliczeniu na tiosiarczan sodowy (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) obliczyć w procentach według wzoru

$$X_5 = \frac{V \cdot 0,00248128 \cdot 1000 \cdot 100}{m \cdot 10} = \frac{V \cdot 24,8}{m}$$

w którym:

- V — ilość ściśle 0,01n roztworu jodu zużytego do miareczkowania, cm³,
 m — odważka badanego produktu wg 5.4.2, g,
 0,00248128 — ilość tiosiarczanu sodowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,01n roztworu jodu, g.

5.4.10.3. Wynik. Należy wykonać dwa równoległe oznaczania. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 20% niższego wyniku.

5.4.11. Oznaczanie metali ciężkich

5.4.11.1. Odczynniki i roztwory

- Octan amonowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- Kwas octowy lodowaty cz.d.a., roztwór 0,001n.
- Roztwór wzorcowy ołowiu przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 1 : 99 roztworem 0,001n kwasu octowego.

1 cm³ rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg Pb²⁺.

- Woda siarkowodorowa sporządzona przez nasycenie wody destylowanej siarkowodorem.

5.4.11.2. Wykonanie oznaczania. Do cylindra kolorymetrycznego pojemności 50 cm³ odpipetować 5 cm³ roztworu wg 5.4.2, następnie dodać 1 cm³ kwasu octowego lodowatego i 1 cm³ roztworu octanu amonowego. Roztwór rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 40 cm³ i dodać 10 cm³ wody siarkowodorowej. Powstałe zabarwienie należy porównać z zabarwieniem roztworu porównawczego zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz 4,5 cm³ wzorcowego roztworu ołowiu. Zabawienie obu roztworów należy porównać po upływie 10 ÷ 14 min w świetle przechodzącym, na mlecznym tle, w cylindrach tej samej wielkości oraz wykonywanych z jednokowego gatunku szkła.

5.4.12. Oznaczanie innych związków siarki

5.4.12.1. Odczynniki i roztwory

- Amoniak cz.d.a. roztwór 5n.
- Azotan srebra cz.d.a. roztwór 0,25n.
- Roztwór wzorcowy siarczków przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 1 : 99.

1 cm³ roztworu zawiera 0,01 mg S²⁻.

5.4.12.2. Wykonanie oznaczania. Do zlewki pojemności 250 cm³ odmierzyć 5 cm³ roztworu wg 5.4.2, dodać 15 cm³ wody destylowanej, 20 cm³ roztworu amoniaku, 4 cm³ azotanu srebra i ogrzewać na łaźni wodnej w ciągu 15 min, po czym przenieść do cylindra kolorymetrycznego pojemności 100 cm³. Rodanek sodowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe brązowe zabarwienie w badanej próbce nie będzie intensywniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego przygotowanego równocześnie i zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz 9 cm³ roztworu wzorcowego siarczków.

5.4.13. Oznaczanie zawartości glinu metodą spektrofotometryczną (metoda rozjemcza)

5.4.13.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas askorbinowy cz.d.a., roztwór 1-procentowy.
- Kwas solny cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- Roztwór wzorcowy glinu przygotowany wg PN-68/C-06500. 1 cm³ tego roztworu rozcieńczyć do objętości 100 cm³ wodą.

1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,01 mg Al³⁺.

d) Roztwór rodanku cz.d.a. o stężeniu jonów CNS⁻ odpowiadającym stężeniu roztworu wg 5.4.2, przygotowany w następujący sposób: rozpuścić w wodzie 623 g NaCNS cz.d.a. lub 585 g NH₄CNS cz.d.a. i rozcieńczyć do objętości 1 dm³.

e) Odczynnik aluminonowy przygotowany w następujący sposób: zmieszać w równych objętościach roztwór aluminonu, żelatyny i roztworu buforowego.

Aluminon cz.d.a., roztwór 0,1-procentowy: 0,1 g aluminonu rozpuścić w wodzie, dodać 10 cm³ 1-procentowego roztworu metanolowego kwasu benzoowego i rozcieńczyć wodą do objętości 100 cm³.

Żelatyna, roztwór 1-procentowy: 1 g żelatyny rozpuścić w wodzie destylowanej, dodać 10 cm³ 1-procentowego roztworu metanolowego kwasu benzoowego, przenieść do kolby pojemności 100 cm³ i uzupełnić wodą do kreski.

Roztwór buforowy octanowy: zmieszać 470 cm³ stężonej wody amoniakalnej z 430 cm³ kwasu octowego lodowatego, roztwór ostudzić i dodać

wody amoniakalnej lub kwasu octowego, aby pH roztworu wynosiło 5,25 ÷ 5,35. Roztwór uzupełnić wodą do objętości 1 dm³.

5.4.13.2. Wykonanie oznaczania. Do sześciu kolb pomiarowych pojemności 100 cm³ odmierzyć odpowiednio 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 cm³ roztworu wzorcowego glinu, a następnie dodać do każdej kolby około 20 cm³ wody destylowanej, 4 cm³ kwasu solnego, 2 cm³ kwasu askorbinowego, 10 cm³ roztworu rodanku sodowego lub rodanku amonowego oraz 15 cm³ odczynnika aluminonowego. Roztwory uzupełnić wodą do kreski i pozostawić na 30 min. Równocześnie z roztworami wzorcowymi przygotować roztwór badanej próbki. W tym celu odmierzyć biuretą 20 cm roztworu wg 5.4.2 do kolby pojemności 100 cm³ i dodać 20 cm³ wody destylowanej, 4 cm³ odczynnika aluminonowego, uzupełnić wodą do kreski i pozostawić na 30 min. Ekstynkcję mierzyć w kuwetach grubości 4 cm przy długości fali 520 nm wobec roztworu porównawczego. Zawartość glinu w 20 cm³ roztworu wg 5.4.2 odczytać z krzywej wzorcowej.

Zawartość glinu (X₆) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_6 = \frac{a \cdot 100 \cdot 1000}{m \cdot 100} = \frac{a \cdot 10\,000}{m}$$

w którym:

- a* — zawartość glinu odczytana z krzywej wzorcowej dla roztworu badanego,
m — odważka próbki, g.

5.4.13.3. Wynik. Należy wykonać dwa równoległe oznaczania. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 20% wyniku niższego.

5.4.14. Oznaczanie zawartości glinu metodą kolorymetryczną

5.4.14.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny cz.d.a., roztwór 1 + 1.
- Kwas askorbinowy cz.d.a., roztwór 1-procentowy.
- Roztwór rodanku cz.d.a. wg 5.4.13.1 d).
- Odczynnik aluminonowy wg 5.4.13.1 e).
- Roztwór wzorcowy glinu przygotowany w następujący sposób: rozpuścić 1,7580 g aluminonu glinowo-potasowego (KAl(SO₄)₂ · 12H₂O) w 0,1n roztworze kwasu siarkowego cz.d.a. i dopełnić tym kwasem do objętości 1 dm³. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,1 mg Al³⁺. W celu otrzymania roztworu roboczego, roztwór ten rozcieńczyć w kolbie pomiarowej w stosunku 10 : 90.

1 cm³ roztworu zawiera 0,01 mg Al³⁺. Roztwór roboczy należy przygotowywać bezpośrednio przed użyciem.

5.4.14.2 Wykonanie oznaczania. Do cylindra kolorymetrycznego pojemności 1,5 dm³ odmierzyć 20 cm³ roztworu wg 5.4.2, dodać 1 kroplę roztworu kwasu solnego, 2 cm³ roztworu kwasu askorbinowego, a następnie po 5 min dodać 15 cm³ odczynnika aluminonowego i po upływie 10 min porównać zabarwienie z zabarwieniem roztworu porównawczego przygotowanego uprzednio i zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz 623 g rodanku sodowego cz.d.a. lub 585 g rodanku amonowego cz.d.a. nie zawierającego glinu, oraz 0,5; 1; 1,5 i 2 cm³ roztworu rodanku wg 5.4.13.1 d).

Rodanek sodowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zabarwienie powstałe w badanej próbce nie jest intensywniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego, do którego dodano 1 cm³ roztworu wzorcowego glinu.

5.4.15. Oznaczanie zawartości arsenu

5.4.15.1. Odczynniki i roztwory

a) Cynk (bez arsenu) rozdrobniony, przygotowany w następujący sposób: stopić cynk granulowany w tyglu kwarcowym w temperaturze około 420°C i wlewać cienkim strumieniem do wysokiej zlewki napełnionej wodą destylowaną. W ten sposób rozdrobniony cynk wysuszyć i przechowywać w zamkniętym naczyniu. Drobinki cynku powinny być w miarę jednakowe o masie około 0,05 g.

b) Chlorek cynawy cz.d.a., roztwór 40-procentowy w stężonym kwasie solnym z dodatkiem metalicznej cyny.

c) Chlorek niklowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.

d) Dwuetylodwutiokarbinian srebra (Ag-DDTK), roztwór pirydynowy przygotowany w następujący sposób: rozpuścić 1 g soli Ag-DDTK w 100 cm³ pirydyny. W celu ułatwienia rozpuszczania roztwór można lekko ogrzać do temperatury 50 ÷ 60°C.

Przygotowanie Ag-DDTK: rozpuścić 1,7 g azotanu srebra w 100 cm³ wody destylowanej oraz 2,3 g dwuetylodwutiokarbaminianu sodu (Na-DDTK) w 100 cm³ wody destylowanej. Roztwory ochłodzić do temperatury około 1°C. Dodawać powoli, w ciągu 15 ÷ 20 min dobrze mieszając, roztworu azotanu srebra do roztworu Na-DDTK. Odsączyć wydzielony osad Ag-DDTK przez tygiel szklany Schotta G-3 z dnem porowatym, przemywając go 10-krotnie wodą. Osad suszyć w suszarce próżniowej w temperaturze poniżej 30°C. Przechowywać w ciemnej butelce.

e) Jodek potasowy cz.d.a. roztwór 15-procentowy, świeżo przygotowany.

f) Kwas azotowy (1,15) cz.d.a.

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

h) Kwas solny (1,12) cz.d.a.

i) Pirydyna cz.d.a., destylowana.

j) Szczawian amonowy cz.d.a., roztwór nasycony.

k) Wata nasycona octanem ołowiowym. Watę nasycać w ciągu 30 min w 10-procentowym roztworze octanu ołowiowego i wysuszyć w suszarce w temperaturze 105°C.

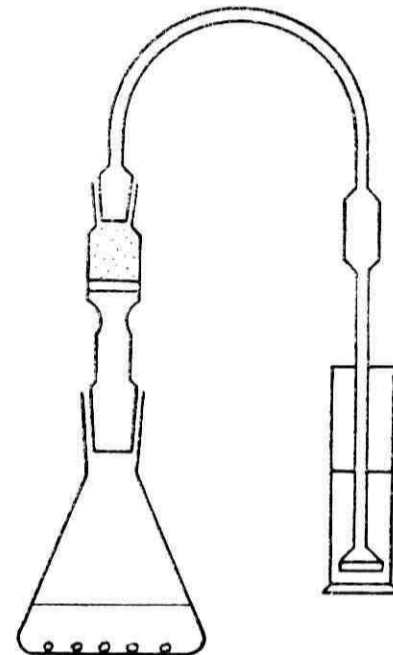
l) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 20-procentowy.

5.4.15.2. Aparatura

a) Kolby Kjeldahl'a do spalań rodanku sodowego, pojemności 250 cm³.

b) Kolorymetr Pulfricha z lampą rtęciową HOE-40.

c) Zestaw aparaturowy do destylacji i absorpcji arsenowodoru wg rysunku.



BN-72/6195-04

5.4.15.3. Wykonanie oznaczania. Do kolby Kjeldahla pojemności 250 cm³, w zależności od ilości arsenu, odmierzyć 1 ÷ 5 cm³ roztworu wg 5.4.2 i zalać ostrożnie 10 cm³ kwasu siarkowego (na początku dodawać kroplami), lekko podgrzać i po oziębieniu dodać 2 cm³ kwasu azotowego. Spalać na niewielkim płomieniu. Kwas azotowy w ilości 2 cm³ dodawać aż do zaniku dymów. Następnie zawartość kolby ogrzewać do zaniku białych dymów kwasu siarkowego i pozostawić do ostudzenia. Dodać około 3 cm³ wody destylowanej i 3 cm³ roztworu szczawianu amonowego i znowu ogrzewać aż do wystąpienia gęstych białych dymów. Po schłodzeniu roztwór przenieść ilościowo za pomocą wody do parownicy porcelanowej i odparować do pojawienia się gęstych białych dymów w temperaturze poniżej 130°C. Zobjętnić wodorotlenkiem sodowym wobec fenoloftaleiny i przenieść ilościowo wodą destylowaną do kolby stożkowej aparatu destylacyjnego pojemności 50 cm³. Objętość roztworu nie powinna przekroczyć

30 cm³. Roztwór badany nie może zawierać więcej niż 50 µg arsenu. Następnie dodać 10 cm³ stężonego kwasu solnego, ostudzić, dodać 5 cm³ roztworu jodku potasowego, 1 cm³ roztworu chlorku cynawego i 2 krople chlorku niklowego. Pozostawić na 30 min. Po tym czasie dodać 3 g rozdrobnionego cynku i szybko zamknąć kolbę nasadką z watą nasycaną roztworem octanu ołowiowego i połączoną z rurką zanurzoną w odbieralniku. Do odbieralnika uprzednio wprowadzić 10 cm³ roztworu pirydynowego Ag-DDTK. Po upływie 39 min odłączyć odbieralnik i przepłukać rurkę doprowadzającą pirydynę. Barwny roztwór rozcieńczyć pirydyną w kolbie pomiarowej pojemności 25 cm³ lub mniejszej (odpowiednio do ilości arsenu), wymieszać i zmierzyć ekstynkcję przy długości fali 546 nm, stosując roztwór ślepej próby (odczynnika Ag-DDTK) jako porównawczy.

Zestawy aparatury ustawić pod wyciągiem i kolorymetrować w zamkniętych kuwetach.

Zawartość arsenu odczytać z krzywej wzorcowej. Czas trwania oznaczania spalania i odparowania — 10 godz, wykonanie oznaczania — 1,5 godz.

5.4.16. Oznaczanie zawartości arsenu (metoda arbitrażowa)

5.4.16.1. Odczynniki i roztwory

a) Dwuetylodwutiokarbaminian dwuetyloamoniowy (DEAm-DDTK), 1-procentowy roztwór w chloroformie; odczynnik ten można otrzymać przez zmieszanie chloroformowych roztworów dwuetyloaminy i dwusiarczku węgla w następujący sposób: do roztworu zawierającego w 50 cm³ chloroformu 9 cm³ dwuetyloaminy dodawać, ostrożnie studząc naczynie w wodzie, roztwór zawierający w 50 cm³ chloroformu 3 cm³ dwusiarczku węgla.

b) Kwas azotowy cz.d.a. (1,4).

c) Kwas nadchlorowy cz.d.a., roztwór 60-procentowy.

d) Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 3n.

e) Chloroform cz.d.a.

f) Roztwór jodku potasowego i kwasu askorbinowego przygotowany w następujący sposób: rozpuścić 15 g jodku potasowego cz.d.a. i 2,5 g kwasu askorbinowego w 60 cm³ wody destylowanej i uzupełnić wodą do objętości 100 cm³. Roztwór jest trwały w ciągu miesiąca.

g) Odczynnik kolorymetryczny przygotowany w następujący sposób: bezpośrednio przed użyciem zmieszać 10 cm³ 1-procentowego roztworu molibdenianu amonowego (1 g molibdenianu amonowego cz.d.a. rozpuścić w 10 cm³ wody destylowanej i dodać 90 cm³ 7n roztworu kwasu siarkowego cz.d.a.) z 1 cm³ 0,25-procentowego roztworu

siarczanu hydrazyny w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przygotować przed użyciem.

h) Roztwór wzorcowy przygotowany wg PN-68/C-06500. 1 cm³ roztworu zawiera 1 mg As³⁺. Roztwór bezpośrednio przed użyciem rozcieńczyć tak, aby 1 cm³ zawierał 1 µg As³⁺.

5.4.16.2. Aparatura. Spektrofotometr lub fotokolorymetr Spekol.

5.4.16.3. Wykonanie oznaczania. 5,000 g rodanku sodowego rozpuścić w 20 cm³ kwasu siarkowego i przenieść do rozdzielacza pojemności 100 cm³. Do roztworu dodać 2 cm³ mieszaniny jodku potasowego i kwasu askorbinowego. Po wymieszaniu pozostawić roztwór w rozdzielaczu w ciągu 10 min. Jedną próbę należy wykonać na czystość odczynników.

Arsen ekstrahować jeden raz 5 cm³ 1-procentowego roztworu DEAm-DDTK w chloroformie, jeden raz 5 cm³ 0,5-procentowego roztworu DEAm-DDTK w chloroformie oraz jeden raz 5 cm³ chloroformu. Każda ekstrakcja powinna trwać dokładnie 60 s. Odparowanie ekstraktów na łaźni piaskowej przykrytej azbestem w temperaturze 150°C. Połączone ekstrakty zebrać w zlewce pojemności 50 cm³ i odparować do sucha. Suchą pozostałość zwilżyć 2 cm³ kwasu azotowego, odparować do sucha i po dodaniu 1 cm³ roztworu kwasu nadchlorowego ponownie odparować do sucha do zaniku białych dymów.

Do suchej pozostałości dodać 2 cm³ kwasu azotowego i odparować do sucha. Następnie dodać 8 cm³ świeżo przygotowanego roztworu odczynnika kolorymetrycznego i ogrzewać zawartość zlewki pod przykryciem na łaźni wodnej w ciągu 10 min. Po ostudzeniu zabarwiony roztwór przelać ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 10 cm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Zmierzyć ekstynkcję przy długości fali 840 nm w przypadku stosowania spektrofotometru lub przy długości fali 760 nm w przypadku stosowania fotokolorymetru Spekol. Jako roztwór porównawczy stosować 8 cm³ odczynnika ogrzanego na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 10 min i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 10 cm³. Od zmierzonej wartości ekstynkcji odjąć wartość ekstynkcji próbki wzorcowej. W tym celu do rozdzielacza wlać 20 cm³ roztworu kwasu siarkowego i postępować tak jak w przypadku roztworu zawierającego próbkę badaną. Zawartość arsenu w próbce odczytać z krzywej wzorcowej.

5.4.16.4. Sporządzanie krzywej wzorcowej. Do zlewki pojemności 50 cm³ odmierzyć kolejno 2; 6; 8; 10; 12 cm³ roztworu wzorcowego arsenu zawierającego w 1 cm³ 1 µg arsenu dodać 4 cm³

kwasy azotowego, 2 cm³ roztworu kwasu nadchlorowego i odparować do sucha. Do suchej pozostałości dodać 8 cm³ odczynnika kolorymetrycznego i postępować jak w przypadku badanej próbki. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

Zawartość arsenu (X_7) obliczyć w procentach według wzoru

$$X_7 = \frac{m \cdot 100}{m_1 \cdot 1000000} = \frac{m}{m_1 \cdot 10000}$$

w którym:

m — zawartość arsenu odczytana z krzywej wzorcowej, g

m_1 — odważka badanego rodanku sodowego, g.

5.4.16.5. Wynik. Należy wykonać dwa równoległe oznaczenia. Różnica między wynikami nie powinna przekraczać 20% niższego wyniku.

5.4.17. Oznaczanie zawartości baru metodą spektrofotometryczną (metoda arbitrażowa)

5.4.17.1. Aparatura

- Kuwety 4 cm.
- Spektrofotometr.

5.4.17.2. Odczynniki i roztwory

a) Siarczan sodowy cz.d.a. roztwór przygotowany w następujący sposób: odważyć 80 g siarczanu sodowego Na₂SO₄ · 10H₂O cz.d.a. z dokładnością do 0,002 g, rozpuścić w wodzie, dodać 4 cm³ kwasu octowego lodowatego i przenieść do kolby pojemności 1 dm³ i uzupełnić wodą do kreski.

b) Roztwór rodanku cz.d.a. o stężeniu jonu CNS⁻ odpowiadającemu stężeniu roztworu wg 5.4.2, przygotowany przez rozpuszczenie 623 g rodanku sodowego cz.d.a. lub 585 g rodanku amonowego cz.d.a. w wodzie destylowanej i rozcieńczyć do 1 dm³.

d) Wzorcowy roztwór baru przygotowany w następujący sposób: odważyć 4,45 g chlorku barowego BaCl₂ · 2H₂O cz.d.a., rozpuścić w wodzie i przenieść do kolby pojemności 1 dm³ uzupełnić wodą do kreski. Następnie odmierzyć 10 cm³ tego roztworu do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³ i uzupełnić wodą do kreski.

1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,05 mg Ba²⁺.

d) Gliceryna cz.d.a.

5.4.17.3. Wykonanie oznaczenia. Odmierzyć po 10 cm³ roztworu rodanku amonowego do sześciu kolb pomiarowych pojemności 50 cm³ a następnie dodać po 10 cm³ gliceryny oraz 0; 1; 2; 4; 6; 8 cm³ roztworu wzorcowego baru i po 10 cm³ roz-

tworu siarczanu sodowego. Zawartość kolb uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i postawić na 30 min. Następnie wymieszać zawartość w kolbach i zmierzyć ekstynkcję na spektrofotometrze przy długości fali 400 nm. Z uzyskanych wyników wykreślić krzywą wzorcową. Odpipetować 10 cm³ roztworu wg 5.4.2 do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³, dodać 10 cm³ gliceryny, 10 cm³ roztworu siarczanu sodowego, dokładnie wymieszać, a następnie uzupełnić kolbę wodą do kreski i pozostawić na 30 min. Zawartość kolby dokładnie wymieszać i zmierzyć ekstynkcję na spektrofotometrze przy długości fali 400 nm. Pomiar wykonać wobec wzorcowej próby przygotowanej w następujący sposób: do kolb pomiarowych odmierzyć 10 cm³ gliceryny, 10 cm³ siarczanu sodowego i uzupełnić wodą do kreski.

Zawartość baru w 10 cm³ badanego roztworu odczytać z krzywej wzorcowej.

Procentową zawartość baru (X_8) obliczyć według wzoru

$$X_8 = \frac{a \cdot 10000}{m}$$

w którym:

a — zawartość baru odczytana z krzywej wzorcowej, g

m — odważka próbki badanej, g.

5.4.17.4. Wynik. Należy wykonać dwa równoległe oznaczenia. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 20% niższego wyniku.

5.4.18. Oznaczanie zawartości baru

5.4.18.1. Odczynniki i roztwory

a) Roztwór wzorcowy baru przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 10 : 90. 1 cm³ tego roztworu zawiera 0,1 mg Ba²⁺.

b) Siarczan sodowy cz.d.a., roztwór 5-procentowy.

5.4.18.2. Wykonanie oznaczenia. Do 50 cm³ roztworu wg 5.4.2 dodać 5 cm³ roztworu siarczanu sodowego i roztwór ogrzać do wrzenia. Po upływie 1 godz porównać powstałe zmętnienie ze zmętnieniem równocześnie przygotowanego roztworu porównawczego zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz 0,23 mg Ba²⁺.

Rodanek sodowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zmętnienie powstałe w badanym roztworze jest mniejsze lub równe zmętnieniu roztworu porównawczego.

5.4.19. Oznaczanie zawartości wapnia

5.4.19.1. Odczynniki i roztwory

- Amoniak cz.d.a. (0,96).
- Roztwór wzorcowy wapnia przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 1 : 99. 1 cm³ roztworu zawiera 0,01 mg Ca²⁺.
- Szczawian amonu cz.d.a. roztwór: 2 g szczawianu amonowego rozpuścić w 48 cm³ wody destylowanej.

5.4.19.2. Wykonanie oznaczania. Odmierzyć 20 cm³ roztworu wg 5.4.2 do zlewki pojemności 100 cm³, dodać 2,5 cm³ amoniaku, 2,5 cm³ roztworu szczawianu amonowego, ogrzać do temperatury 80°C, ostudzić do temperatury 10°C, przenieść do cylindra kolorymetrycznego pojemności 100 cm³ i porównać po upływie 1 godz z roztworem porównawczym zawierającym te same ilości odczynników w tej samej objętości oraz 9 cm³ roztworu wzorcowego wapnia. Porównania zmętnienia obu roztworów należy przeprowadzić w takich samych zlewkach.

Rodanek sodowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zmętnienie roztworu badanego będzie mniejsze lub najwyżej równe zmętnieniu roztworu porównawczego.

5.4.20. Oznaczanie zawartości cynku

5.4.20.1. Odczynniki i roztwory

- Azot techniczny z butli.
- Roztwór do czyszczenia azotu przygotowany w następujący sposób: 5 g pirogaloli i 25 g wodorotlenku sodowego rozpuścić w 100 cm³ wody.
- Roztwór wzorcowy cynku przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 10 : 90. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,1 mg Zn²⁺.
- Rtęć metaliczna cz.d.a., przedestylowana.

5.4.20.2. Aparatura i parametry pomiaru. Oznaczanie wykonać na polarografie Heyrovskiego typ LP 55 A przy napięciu 2 V w zakresie 0,4 ÷ 1,2 V, przy czułości 1/5 lub przy większym stężeniu cynku w badanej próbce przy czułości 1/7, przy czasie kroplenia katody 3 s, różnicy wysokości menisku rtęci w zbiorniczku i ujściu kapilary 30 cm i szybkości obrotów bębna z kaseta fotograficzną, 200 nV/min.

5.4.20.3. Wykonanie oznaczania. W trzech naczynkach wagowych odważyć z dokładnością do 0,001 g po 25 g badanego rodanku sodowego. Do każdego naczynka dodać po około 7 cm³ wody destylowanej i mieszając rozpuścić. Następnie zawartość naczynek przenieść ilościowo do 3 kolb pomiarowych pojemności 25 cm³ w sposób następujący: pierwszą kolbę dopełnić wodą destylowaną do kreski, do drugiej kolby dodać z mikrobiurety 1,5 cm³ roztworu wzorcowego cynku, do

trzeciej kolby dodać z mikrobiurety 3 cm³ roztworu wzorcowego cynku, a następnie obie kolby dopełnić wodą destylowaną do kreski. Zawartość kolby przenieść do naczynek polarograficznych, przepuścić w ciągu 10 min azot przez roztwór analizowany i wykonać kolejno krzywe polarograficzne w 3 próbkach w warunkach podanych w 5.4.20.2.

Wykreślić wysokość fal dla poszczególnych roztworów. Następnie wyliczyć przyrosty wysokości fali proporcjonalnie do odpowiadającej im zawartości cynku roztworu wzorcowego.

Zawartość cynku w badanej próbce (X_g) obliczyć w procentach według wzoru

$$X_g = \frac{C \cdot h_x}{h_c - h_x} \cdot 4$$

w którym:

- C — ilość dodanego cynku, g,
- h_x — wysokość fali odpowiadająca stężeniu Zn²⁺ w próbce badanej, nm,
- h_c — wysokość fali odpowiadająca stężeniu Zn²⁺ w próbce z dodatkiem wzorcowego roztworu Zn, nm.

Dla drugiej próby, z dodatkiem roztworu wzorcowego, obliczenia przeprowadza się w analogiczny sposób, a wynik podaje się jako średnią arytmetyczną obu pomiarów.

5.4.21. Oznaczanie zawartości cynku metodą ditizonową (arbitrażową)

5.4.21.1. Odczynniki i roztwory

a) Czterochlorek węgla cz.d.a., techniczny czterochlorek węgla lub zebrane zlewki czterochloru węgla regenerować w następujący sposób: czterochlorek węgla wytrząsać z 5-procentowym roztworem tiosiarczanu sodowego, klarowaną warstwę czterochloru węgla osuszyć nad 50 g bezwodnego siarczanu potasu. Rozpuszczalnik destylować z nad 1 g tiosiarczanu sodowego, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 76,5 ÷ 77°C.

b) Ditizon dwufenyloitiokarbaminian: rozpuścić 100 mg ditizonu w 100 cm³ czterochloru węgla. Roztwór przesączyć przez sączek z bibuły do rozdzielacza pojemności 500 cm³. Wytrząsać zielony roztwór czterochloru węgla z 200 cm³ roztworu amoniaku (1 + 50). Brunatną warstwę czterochloru węgla zawierającą dwufenyloitiokarbazon odrzucić, natomiast pomarańczowy i amoniakalny roztwór ditizonu zakwasić 13,9 cm³ kwasu solnego (1 + 1) i wytrząsnąć z 200 cm³ czterochloru węgla do odbarwienia fazy wodnej.

Zielony roztwór ditizonu w czterochlorku węgla rozcieńczyć rozpuszczalnikiem do objętości 250 cm³ i przechowywać w ciemnej butelce w temperaturze 4°C. Stężenie ditizonu oznacza się metodą ekstrakcyjnego miareczkowania przy użyciu wzorcowego roztworu srebra. Roztwory robocze ditizonu przygotować przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego.

c) Woda redestylowana: woda destylowana w aparaturze kwarcowej lub szklanej. Czas przetrzymywania wody po destylacji nie powinien być dłuższy niż 24 godz.

d) Roztwór buforowy do ekstrakcji przygotowany w następujący sposób: zmieszać 440 cm³ 0,5n roztworu octanu sodowego, 50 cm³ 1n roztworu kwasu solnego, 5 cm³ roztworu tiosiarczanu sodowego i 500 cm³ wody redestylowanej. pH roztworu powinno wynosić 5,0 ÷ 5,5. Roztwór należy oczyszczać przez ekstrakcję 0,005-procentowym roztworem ditizonu a następnie czterochlorkiem węgla. Roztwór buforowy przechowywać w temperaturze 4°C.

Octan sodowy, roztwór 0,5n: rozpuścić octan sodowy cz.d.a. w wodzie redestylowanej i oczyszczać przez ekstrakcję 0,005-procentowym roztworem ditizonu. Jeżeli ditizon nie zmienia swej barwy, ekstrahować rozpuszczony w fazie wodnej ditizon czterochlorkiem węgla.

Tiosiarczan sodowy: rozpuścić 50 g tiosiarczanu sodowego (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) w 100 cm³ wody redestylowanej a następnie oczyścić przez ekstrakcję 0,005-procentowym roztworem ditizonu, a następnie czterochlorkiem węgla.

e) Roztwór do przemywania przygotowany przez zmieszanie: 225 cm³ roztworu octanu sodowego, 10 cm³ roztworu tiosiarczanu sodowego, 40 cm³ roztworu kwasu azotowego i dopełnić do 500 cm³ wodą redestylowaną. Oczyścić przez ekstrakcję 0,005-procentowym roztworem ditizonu, a następnie czterochlorkiem węgla.

f) Roztwór siarczku sodu: rozpuścić 1 g siarczku sodowego Na₂S · 9H₂O cz.d.a. w 100 cm³ wody redestylowanej. Roztwór jest trwały przez tydzień.

g) Zielen bromokrezolowa przygotowana w następujący sposób: 100 mg wskaźnika rozetrzeć z 1,45 cm³ 0,1n ługu sodowego i dopełnić do 100 cm³ wodą redestylowaną. Oczyścić ekstrahując 0,005-procentowym roztworem ditizonu, a następnie czterochlorkiem węgla.

h) Roztwory wzorcowe cynku:

Roztwór A. Odważyć 0,2000 g metalicznego cynku cz.d.a., dodać 10 cm³ wody redestylowanej, 1 cm³ stężonego kwasu solnego, ostudzić i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1 dm³ i uzupełnić wodą redestylowaną do kreski.

1 cm³ roztworu wzorcowego A zawiera 0,2 mg Zn²⁺.

Roztwór B. Pobrać 10 cm³ roztworu wzorcowego A i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm³. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 2 µg Zn²⁺.

5.4.21.2. Sporządzenie krzywej wzorcowej. Do rozdzielacza pojemności 100 cm³ odmierzyć 50 cm³ roztworu buforowego, dodać 2 krople zieleni bromokrezolowej, 2 cm³ roztworu ditizonu o stężeniu 0,005⁰/₀. Mieszaninę wytrząsać energicznie w ciągu 3 min, następnie warstwy rozdzielić, odrzucając warstwę czterochlorku węgla. Ekstrakcję powtarzać aż ditizon nie będzie zmieniać barwy. Po ekstrakcji ditizonem przeprowadzić ekstrakcję 2 cm³ czterochlorku węgla uważając ją za zakończoną, gdy warstwa czterochlorku węgla będzie bezbarwna. Roztwór buforowy uważa się wtedy za oczyszczony. Do oczyszczonego roztworu buforowego dodać po 0; 1; 2; 3; 4; 5 cm³ roztworu wzorcowego cynku B. W przypadku mniejszych ilości wzorca niż 5 cm³, należy uzupełnić wodą redestylowaną do objętości 5 cm³. Dodać 2,5 cm³ roztworu ditizonu o stężeniu 0,005⁰/₀ i wytrząsać energicznie przez 3 min. Rozdzielić warstwy i przenieść warstwę czterochlorkową do suchego, czystego rozdzielacza pojemności 50 cm³. Do pozostałej warstwy wodnej dodać 1 cm³ roztworu ditizonu, wytrząsać 3 min, warstwy rozdzielić. Następnie dodać 0,5 cm³ roztworu ditizonu, wytrząsać 3 min, warstwy rozdzielić. Ostatnia warstwa czterochlorku węgla nie powinna zmieniać barwy i wtedy ekstrakcję uważa się za zakończoną.

Warstwę wodną przemywa się czterochlorkiem węgla porcjami po 2 cm³ w celu całkowitego oddzielenia ditizonu rozpuszczonego w fazie wodnej. Warstwy czterochlorku węgla połączyć razem i przemyć 3 razy po 5 cm³ roztworem do przemywania. Warstwę wodną ściągnąć kapilarą podłączoną do próżni. Po przemyciu usunąć nieprereagowany ditizon za pomocą roztworu siarczku sodowego, porcjami po 5 cm³, wytrząsając każdorazowo przez 10 s. Ekstrakcję powtarzać siedmiokrotnie do chwili, gdy warstwa siarczku sodowego będzie bezbarwna. Po rozłożeniu i oddzieleniu nadmiaru wodnego ditizonu, ditizon cynku w roztworze czterochlorku węgla przemyć wodą redestylowaną trzy razy po 5 cm³. Ostatnią warstwę wody pozostawić w rozdzielaczu, natomiast warstwę czterochlorku węgla z ditizonianem cynku przenieść ilościowo do kolby pojemności 25 cm³ za pomocą czterochlorku węgla. Roztwór uzupełnić czterochlorkiem węgla do kreski. Wykonać pomiary ekstynkcji na kolorymetrze Pulfricha przy długości fali 535 nm, stosując kuwetę o grubości warstwy 1 cm wobec roztworu porównawczego czterochlorku węgla.

5.4.21.3. Wykonanie oznaczenia. Do rozdziela-
cza zawierającego $50 \div 100 \text{ cm}^3$ roztworu buforo-
wego do ekstrakcji wg 5.4.20.1 d), oczyszczonego
jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej, odpi-
petować $5 \div 10 \text{ cm}^3$ roztworu wg 5.4.2 zawiera-
jącego do 10 g cynku w próbie. Ekstrahować
0,005-procentowym roztworem ditizonu w cztero-
chlorku węgla i wytrząsać energicznie w ciągu
3 min. Pozostawić do rozdzielania warstw i dalej
postępować jak przy wykonaniu krzywej wzorco-
wej wg 5.4.20.2. Z odczytanych wartości ekstynk-
cji krzywej wzorcowej obliczyć zawartość cynku.

5.4.22. Oznaczanie liczby zabarwienia

5.4.22.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 0,1n.
- b) Woda destylowana podwójnie.
- c) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

5.4.22.2. Aparatura

- a) Spektrofotometr.
- b) Kuwety 2 cm.

5.4.22.3. Wykonanie oznaczenia. Odmierzyć
 50 cm^3 roztworu wg 5.4.2, doprowadzić do pH
w zakresie $7 \div 9$ za pomocą roztworu kwasu siar-
kowego lub roztworu wodorotlenku sodowego.
Roztwór przesączyć przez twardy sączek i napeł-
nić kuwety. Odczytać ekstynkcję w porównaniu
z wodą podwójnie destylowaną przy długości fali
360 nm.

Liczbę zabarwienia (X_{10}) obliczyć według wzo-
ru

$$X_{10} = \text{ekstynkcja} \cdot 100$$

5.5. Ocena wyników badań. Partię rodanku so-
dowego należy uznać za zgodną, jeżeli wszystkie
wyniki oznaczeń odpowiadają wymaganiom poda-
nym w normie.

**6. Postępowanie z partią produktu niezgodnego
z wymaganiami normy.** Partię produktu, którą
odbiorca w wyniku badań uzna za niezgodną
z wymaganiami normy należy odstawić, zabezpie-
czyć wg 4.2 i przedstawić do komisyjnego odbio-
ru z udziałem przedstawicieli producenta. Bada-
nie wtórne będzie badaniem ostatecznym.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE do BN-72/6195-04

Niniejsza norma unieważnia ZN-70/MPCh/N-168.