

MATERIAŁY BUDOWLANE	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-85
	Analiza chemiczna materiałów ogniotrwałych zawierających cyrkon	6760-15
		Zamiast BN-76/6760-15
		Grupa katalogowa 0829

BN-85/6760-15 (idt CT CƏB 4424-83, 4426-83, 4429-83, 4430-83, 4431-83;
eqv CB CƏB 4425-83, 4427-83, 4428-83;
neq CT CƏB 4432-83)

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody analizy chemicznej wypalanych lub topionych wyrobów ogniotrwałych zawierających cyrkon, a także surowców używanych do ich wytwarzania, obejmujące oznaczanie: straty prażenia, zawartości krzemionki, dwutlenku cyrkonu, dwutlenku tytanu, tlenku żelazowego, tlenku wapniowego, tlenku magnezowego, tlenku potasowego i tlenku sodowego.

1.2. Zakres stosowania metod — wg tablicy.

Składnik	Metoda oznaczania	Zakres stosowania	Metoda podana w punkcie
1	2	3	4
Strata przy prażeniu	wagowa	bez ograniczeń	2.1
SiO ₂	wagowa i fotometryczna		2.2
ZrO ₂	wagowa, jako ZrP ₂ O ₇ po wytrąceniu fosforanu cyrkonu i wyprażeniu	bez ograniczeń	2.3.1
	kompleksometryczna z EDTA	1,0÷66%	2.3.2
Al ₂ O ₃	kompleksometryczna I, odmiareczkowanie EDTA roztworem Zn(CH ₃ COO) ₂	0,5÷95%	2.4.1
	kompleksometryczna II, miareczkowanie bezpośrednio roztworem EDTA	0,5÷95% tylko dla użytku krajowego	2.4.2
Fe ₂ O ₃	fotometryczna z 1,10-fenantroliną	0,02÷2,5%	2.5
TiO ₂	fotometryczna z nadtlakiem wodoru	0,1÷3,0%	2.6

cd. tablicy

Składnik	Metoda oznaczania	Zakres stosowania	Metoda podana w punkcie
1	2	3	4
CaO	kompleksometryczna z EDTA	0,20÷8,0%	2.7
MgO		0,20÷6,0%	2.8
K ₂ O	płomieniowo-fotometryczna	0,04÷2,8%	2.9
Na ₂ O		0,02÷1,4%	2.9

1.3. Postanowienia ogólne

1.3.1. Przygotowanie próbki analitycznej. Próbkę analityczną pobrać i przygotować wg BN-81/6760-17. Końcowe rozdrabnianie materiałów zawierających korund przeprowadzić w moździerzu korundowym. Przed każdym odważaniem próbkę wysuszyć w temperaturze 105 ÷ 110°C do stałej masy i starannie wymieszać.

1.3.2. Dokładność ważenia. Ważenie próbek, osadów oraz materiałów stosowanych do sporządzania roztworów wzorcowych należy przeprowadzać z dokładnością do 0,0002 g.

1.3.3. Czystość odczynników. Jeżeli nie podano inaczej, należy stosować: odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. (czysty do analizy), metale używane do sporządzania roztworów wzorcowych — o czystości co najmniej 99,99%, do przygotowywania roztworów i podczas analiz — wodę destylowaną lub równorzędnej czystości, sączi bezpopiołowe.

1.3.4. Naczynia pomiarowe. Laboratoryjne naczynia pomiarowe (biurety, pipety, kolby miarowe) powinny być szczególnie starannie wykalibrowane.

1.3.5. Eksykatory należy napełniać mieszaniną żelu krzemionkowego zabarwionego chlorkiem kobaltowym i granulowanego chlorku wapniowego; mieszanina powinna być wysuszona w temperaturze 300 ÷ 400°C.

Można także stosować wymienione środki suszące oddzielnie.

Zgłoszona przez Instytut Materiałów Ogniotrwałych
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Materiałów Ogniotrwałych dnia 12 sierpnia 1985 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1986 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 1/1986 poz. 3)

1.3.6. Oznaczanie stężeń. Stopień rozcieńczenia roztworów, ciekłych kwasów lub zasad itp. wyraża się w formie $A + B$ (np. 1+1, 1+4), gdzie A oznacza część objętościową substancji rozcieńczanej, np. stężonego kwasu, a B — część objętościową użytego rozcieńczalnika, np. wody.

1.3.7. Miano roztworu należy ustalić na podstawie trzech oznaczeń i obliczyć je do czwartego miejsca znaczącego.

1.3.8. Oznaczanie metodami fotometrycznymi. Przy wykonywaniu analiz metodami fotometrycznymi należy dobrać kuwety o takiej grubości warstwy, aby mierzone wartości absorpcji (absorbancje) mieściły się w zakresie optymalnym dla danego związku barwnego i danego przyrządu.

Krzywe wzorcowe należy wykreślać w prostokątnym układzie współrzędnych, odkładając na osi odciętych zawartości oznaczanego składnika wyrażone w gramach, a na osi rzędnych — średnie wartości absorpcji poszczególnych roztworów wzorcowych, obliczone na podstawie co najmniej trzech pomiarów. Podstawą do wykreślenia krzywej wzorcowej powinno być co najmniej 5 punktów, równomiernie rozmieszczonych. Zakres stosowności danej metody fotometrycznej jest ograniczony punktami na krzywej, odpowiadającymi najmniejszej i największej zawartości oznaczanego składnika w użytych roztworach wzorcowych.

1.3.9. Ślepa próba. Równocześnie z analizą badanej próbki należy przeprowadzić co najmniej dwie ślepe próby, w celu wyznaczenia poprawki na błędy systematyczne popełnione w trakcie oznaczania, m.in. z powodu zanieczyszczeń w odczynnikach. Poprawkę tę należy uwzględnić przy obliczaniu wyniku.

1.3.10. Wynik. Każde oznaczanie należy wykonać podwójnie, a w przypadku analiz materiałów stanowiących przedmiot transakcji między krajami RWPG — potrójnie, wychodząc z dwóch lub odpowiednio trzech niezależnych odważek próbki. Za wynik oznaczania danego składnika należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch (lub trzech) oznaczeń, jeżeli różnica między skrajnymi wynikami (rozstęp) nie przekracza wielkości określonej w odpowiednim punkcie niniejszej normy. W przypadku większej rozbieżności wyników, oznaczanie (podwójne lub potrójne) należy powtórzyć. Wynik powtórnego oznaczania uważa się za ostateczny, jeśli co najmniej jedna z otrzymanych wartości mieści się w dopuszczalnych granicach z jedną wartością z pierwszych oznaczeń.

Dopuszczalne różnice między wynikami wyrażone są w procentach bezwzględnych. Różnica między końcowymi wynikami oznaczania danego składnika w dwóch laboratoriach nie powinna przekraczać dwukrotnej dopuszczalnej różnicy między wynikami równoległych oznaczeń.

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Oznaczanie straty przy prażeniu

2.1.1. Zasada oznaczania. Prażenie odważonej próbki w temperaturze $(1100 \pm 20)^\circ\text{C}$ do stałej masy i wyznaczenie ubytku jej masy.

2.1.2. Aparatura. Piec elektryczny z automatyczną regulacją temperatury.

2.1.3. Wykonanie oznaczania. 1 g próbki odważyć w tyglu platynowym i umieścić w piecu elektrycznym. Stopniowo podnieść temperaturę do $(1100 \pm 20)^\circ\text{C}$ i ogrzewać próbkę w tej temperaturze w ciągu 1 h. Po ostudzeniu w eksykatorze tygiel z próbką zważyć. Prażenie po 10 min powtarzać do stałej masy.

W przypadku materiałów zawierających w znacznych ilościach węgiel lub substancje organiczne (takich jak np. tworzywa do zamknięć suwakowych) do prażenia próbki należy użyć nie tygla, lecz płaskiego naczynka porcelanowego. Operację spalania węgla przeprowadzić ostrożnie, w jak najniższej temperaturze przy zapewnieniu warunków utleniających.

2.1.4. Obliczanie wyników. Stratę przy prażeniu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

m — odważka próbki, g,

m_1 — masa próbki po wyprażeniu, g.

2.1.5. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać w przypadku straty przy prażeniu:

do 1,00% (m/m) — 0,06% (m/m),

powyżej 1,00 do 3,00% (m/m) — 0,10% (m/m),

powyżej 3,00 do 10,00% (m/m) — 0,20% (m/m),

powyżej 10,00% (m/m) — 0,30% (m/m).

2.2. Oznaczanie zawartości krzemionki

2.2.1. Zasada oznaczania. Stopienie próbki z mieszaniną węglanu sodowego i czteroboranu sodowego. Wydzielenie kwasu krzemowego przez odparowanie z kwasem solnym i odsączenie. W osadzie — oznaczanie głównej ilości krzemionki metodą wagową z zastosowaniem odparowania z kwasem fluorowodorowym. W przesączu — fotometryczne oznaczanie pozostałej krzemionki metodą zredukowanego kwasu molibdeno-krzemowego.

2.2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas fluorowodorowy, roztwór 40% (m/m).

b) Kwas siarkowy (1,83), roztwory 1+1, 1+4 oraz 0,125 mol/l.

c) Kwas solny (1,18) oraz roztwory 1+1, 1+5 i 1 mol/l.

d) Alkohol metylowy (metanol).

e) Mieszanina do stapiania: bezwodny węglan sodowy i czteroboran sodowy (boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) zmieszać w stosunku wagowym 1:1.

f) Molibdenian amonowy, roztwór: 50 g molibdenianu amonowego rozpuścić na gorąco, nie doprowadzając do wrzenia, w 500 ÷ 600 ml wody. Roztwór przesączyć przez gęsty sącdek, dodać 100 ml roztworu kwasu octowego 1 + 1 i rozcieńczyć wodą do 1000 ml. Jeśli

po dodaniu kwasu octowego utworzy się zmętnienie, przesączyć ponownie. Roztwór jest trwały w ciągu 1 tygodnia: należy go przechowywać w ciemnym naczyniu.

g) Mieszanina redukująca: 1 g kwasu askorbinowego oraz 5 g kwasu cytrynowego lub 15 g kwasu winowego rozpuścić w zimnej wodzie i rozcieńczyć do 100 ml. Roztwór jest trwały w ciągu 4-5 dni.

h) Roztwory wzorcowe krzemionki.

Roztwór A: 0,2500 g kwarcu wysokiej czystości lub dwutlenku krzemu, uprzednio wyprażonego do stałej masy w temperaturze $(1100 \pm 20)^\circ\text{C}$, stopić w tyglu platynowym z 5 g mieszaniny do stapiania (wg 2.2.2 e). Stop rozpuścić na gorąco w naczyniu z tworzywa sztucznego, zawierającym 20 g wodorotlenku sodowego i 300 ml wody. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, rozcieńczyć wodą do kreski i starannie wymieszać, po czym przelać do butli z polietylenu.

1 ml roztworu A zawiera 0,5 mg SiO_2 .

Roztwór B: 20 ml roztworu A rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do 250 ml. Roztwór należy sporządzić w dniu, w którym ma być używany.

1 ml roztworu B zawiera 0,04 mg SiO_2 .

2.2.3. Aparatura. Spektrofotometr lub fotokolorymetr z pełnym wyposażeniem.

2.2.4. Wykonanie oznaczania

2.2.4.1. Wagowe oznaczanie głównej ilości krzemionki.

W tyglu platynowym stopić 12 g mieszaniny do stapiania. Po ostudzeniu odważyć do tego tygla 1 g próbki.

Jeśli analizowany materiał zawiera wolny węgiel lub substancje organiczne, odważkę 1 g próbki umieścić w pustym tyglu platynowym i ostrożnie wyprażyć w warunkach utleniających, w temperaturze 700°C , w ciągu 0,5 h, a następnie, po ostygnięciu, zmieszać z 12 g mieszaniny do stapiania.

Tygiel nakryć pokrywką platynową i ogrzewać najpierw nad palnikiem gazowym, a następnie w piecu elektrycznym w temperaturze 1100°C w ciągu $60 \div 90$ min. Próbkę została rozłożona całkowicie, jeśli ciekły stop przed zastygnięciem jest wyraźnie przezroczysty.

Stop ostudzić do około 100°C trzymając tygiel w skośnym położeniu, w szczypcach z końcówkami platynowymi. Następnie tygiel ze stopem przenieść do zlewki nakrytej szkiełkiem zegarkowym i zalać 100 ml roztworu kwasu solnego 1 + 1. Po rozтворzeniu stopu tygiel i przykrywkę spłukać nad zlewką gorącą wodą. Do roztworu dodać 1 ml roztworu kwasu siarkowego 1 + 1 i 20 ml alkoholu metylowego, po czym ostrożnie odparować roztwór pod bardzo dobrze działającym wyciągiem (!) do syropowatej konsystencji. Ostudzić, dodać ponownie 15 ml alkoholu metylowego i odparować na łaźni wodnej do sucha. Operację z alkoholem metylowym powtórzyć trzy razy. Suchą pozostałość zwilżyć kwasem solnym (1,18) i odparować do sucha. Pozostałość wygrzewać w ciągu 1 h w temperaturze $110 \div 120^\circ\text{C}$. Po ostudzeniu pozostałość zwilżyć 20 ml kwasu solnego, a po $5 \div 7$ min dodać 100 ml wody, ogrzewać w celu rozpuszczenia soli i przesączyć roz-

twór przez gęsty sączek do kolby pomiarowej pojemności 500 ml. Osad na sączku przemyć kilkakrotnie gorącym roztworem kwasu solnego 1 + 5, a następnie gorącą wodą do zaniku reakcji na jony chlorkowe.

Sączek z osadem umieścić w odważonym tyglu platynowym, ostrożnie podsuszyć i spopielić sączek, nie dopuszczając do zapalenia się bibuły, po czym wyprażyć osad w ciągu 30 min w piecu elektrycznym w temperaturze $(1100 \pm 20)^\circ\text{C}$. Po ostudzeniu w ekcykatorze tygiel z osadem zważyć. Powtarzać prażenie po 10 min do stałej masy. Osad krzemionki jest zanieczyszczony tlenkami cyrkonu, tytanu, żelaza i glinu. W celu uzyskania masy samej krzemionki, wyprażony osad w tyglu zwilżyć kilkoma kroplami roztworu kwasu siarkowego 1 + 4, dodać 5 ml roztworu kwasu fluorowodorowego i odparować ostrożnie, bez wrzenia, do par kwasu siarkowego.

Po ostudzeniu dodać ponownie 5 ml roztworu kwasu fluorowodorowego i jak poprzednio odparować do dymów kwasu siarkowego, a następnie do sucha. Tygiel z pozostałością wyprażyć w ciągu 15 min w temperaturze $(1100 \pm 20)^\circ\text{C}$, ostudzić w ekcykatorze i zważyć.

Pozostałość w tyglu stopić z $1 \div 2$ g mieszaniny do stapiania.

Stop rozpuścić w 10 ml roztworu kwasu solnego 1 + 1 i otrzymany roztwór dołączyć do przesączu po krzemionce w kolbie pomiarowej. Roztwór w kolbie rozcieńczyć wodą do 500 ml, dokładnie wymieszać i zachować do dalszych badań (roztwór C).

2.2.4.2. Fotometryczne oznaczanie krzemionki pozostałej w roztworze.

Do kolby pomiarowej pojemności 100 ml odmierzyć 10 ml roztworu C (wg 2.2.4.1), dodać 50 ml roztworu kwasu siarkowego 0,125 mol/l oraz 10 ml roztworu molibdenianu amonowego, po czym roztwór wymieszać i pozostawić na 20 min. Następnie dodać 5 ml mieszaniny redukującej, rozcieńczyć roztwór wodą do kreski i starannie wymieszać. Po 60 min zmierzyć absorbancję (ekstynkcję) roztworu przy długości fali 650 nm (filtr czerwony). Jako roztwór odniesienia użyć roztwór ślepej próby, zawierający mieszaninę do stapiania i kwas solny w ilościach podanych w 2.2.4.1.

Krzywą wzorcową sporządzić w następujący sposób: do ośmiu spośród dziewięciu kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć z biurety 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 ml roztworu wzorcowego B (wg 2.2.2 h). Do dziewiątej kolby odmierzyć 4 ml analogicznego roztworu, zawierającego mieszaninę do stapiania i wodorotlenek sodowy w ilościach podanych w 2.2.2 h). Do każdej kolby dodać 10 ml roztworu kwasu solnego 1 mol/l, 50 ml roztworu kwasu siarkowego 0,125 mol/l oraz 10 ml roztworu molibdenianu amonowego i dalej postępować jak wyżej. Absorbancję roztworów zmierzyć stosując jako roztwór odniesienia roztwór bez dodatku roztworu wzorcowego krzemionki.

2.2.5. Obliczanie wyników

2.2.5.1. Zawartość krzemionki (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{m_1 + m_2}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

- m_1 — masa krzemionki wydzielonej w roztworze, g,
- m_2 — masa krzemionki pozostałej w roztworze, g,
- m — odważka próbki, g.

2.2.5.2. Masa krzemionki wydzielonej z roztworu

(m_1) powinna być obliczona w gramach wg wzoru

$$m_1 = m_3 - m_4 \quad (3)$$

w którym:

- m_3 — masa tygla z wyprażonym osadem przed dodaniem kwasu fluorowodorowego, g,
- m_4 — masa tygla z pozostałością po usunięciu krzemionki, g.

2.2.5.3. Masa krzemionki pozostałej w roztworze C

(m_2) powinna być obliczona w gramach wg wzoru

$$m_2 = \frac{b \cdot V}{V_1} \quad (4)$$

w którym:

- b — masa krzemionki odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- V — objętość roztworu C (500 ml),
- V_1 — objętość porcji roztworu C wziętej do oznaczenia (10 ml).

2.2.6. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń

nie powinna przekraczać przy zawartości SiO_2 :

- do 10,0% (m/m) — 0,20% (m/m),
- powyżej 10,0 do 30,0% (m/m) — 0,30% (m/m),
- powyżej 30,0 do 60,0% (m/m) — 0,40% (m/m),
- powyżej 60,0% (m/m) — 0,60% (m/m).

2.3. Oznaczanie zawartości dwutlenku cyrkonu

2.3.1. Metoda wagowa

2.3.1.1. Zasada oznaczania.

Wytrącenie cyrkonu w postaci fosforanu z przesączu po oddzieleniu krzemionki. Wyprażenie osadu i zważenie otrzymanego pirofosforanu cyrkonowego. Zawarty w osadzie hafn przyjmuje się jako cyrkon.

2.3.1.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas siarkowy (1,83) i roztwór 2% (m/m).
- b) Amoniak (0,91), roztwór 1 + 1,5.
- c) Wodorofosforan amonowy ($\text{NH}_4/2\text{HPO}_4$), roztwór 10% (m/m) świeżo przygotowany.
- d) Azotan amonowy, roztwór 5% (m/m).
- e) Roztwór do przemywania: 1 g wodorofosforanu amonowego rozpuścić w 1 l roztworu kwasu siarkowego 2% (m/m).
- f) Nadtlenek wodoru, roztwór 25% (m/m).
- g) Chlorek barowy, roztwór 10% (m/m).

2.3.1.3. Wykonanie oznaczania.

Do zlewki pojemności 400 ml odmierzyć 100 ml roztworu C (wg 2.2.4.1), przy zawartości ZrO_2 w próbce do 10% lub 50 ml tegoż roztworu przy większej zawartości tlenku cyrkonowego. Dodawać roztwór amoniaku do pojawienia się lekkiego zmętnienia, po czym zakwasić 12 ml kwasu siarkowego i dodać 5 ml roztworu nadtlenu wodoru. Zagrzać roztwór do wrzenia i ostrożnie wprowadzić roztwór wodorofosforanu amonowego w ilości 20 ml, jeśli zawartość ZrO_2 w próbce nie przekracza 20% lub 50 ml przy większej zawartości ZrO_2 . Łagodnie wrzenie utrzymywać w ciągu 15 min. Pozostawić osad do opadnięcia, następnie ostrożnie przesączyć przez gęsty sączek.

Osad na sączku przemyć 3-4 razy roztworem do przemywania. Następnie osad splukać z sączka do poprzednio używanej zlewki gorącym roztworem kwasu siarkowego, dodać 100 ml tegoż roztworu kwasu oraz kilka kropli roztworu nadtlenu wodoru i 5 ml roztworu wodorofosforanu amonowego. Roztwór z osadem ogrzewać do wrzenia w ciągu 3 min, po czym przesączyć przez poprzednio użyty sączek. Osad przemyć roztworem azotanu amonowego (do zaniku reakcji na jony siarczanowe), przenieść wraz z sączkiem do zważonego tygla korundowego, podsuszyć, ostrożnie spopielić sączek i wyprażyć osad w piecu elektrycznym w temperaturze $(1150 \pm 20)^\circ\text{C}$ do stałej masy, ostudzić w ekcykatorze i zważyć.

2.3.1.4. Obliczanie wyników. Zawartość dwutlenku cyrkonu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{m_1 \cdot 0,4647 \cdot 500}{m \cdot V} \cdot 100 \quad (5)$$

w którym:

- m_1 — masa osadu pirofosforanu cyrkonowego, g,
- m — masa odważki próbki, g,
- V — objętość porcji roztworu C wziętej do oznaczenia, ml,
- 500 — objętość roztworu C, ml,
- 0,4647 — współczynnik przeliczenia ZrP_2O_7 na ZrO_2 .

2.3.1.5. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać przy zawartości dwutlenku cyrkonu:

- do 5,0% (m/m) — 0,10% (m/m),
- powyżej 5,0% do 15,0% (m/m) — 0,20% (m/m),
- powyżej 15,0% do 40,0% (m/m) — 0,30% (m/m),
- powyżej 40,0% (m/m) — 0,50% (m/m).

2.3.2. Metoda kompleksometryczna

2.3.2.1. Zasada oznaczania. Stopienie próbki z mieszaniną węglanu sodowego i czteroboranu sodowego. Rozpuszczenie stopu w kwasie solnym. Miareczkowanie cyrkonu roztworem EDTA wobec oranżu ksylenolowego w temperaturze 100°C , w roztworze o stężeniu kwasu $1 \div 1,5$ mol/l.

2.3.2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Azotan ołowiawy.
- b) Kwas solny (1,18), roztwory: 1 + 1 i 1 + 15.
- c) Mieszanina do stapiania wg 2.2.2 e).
- d) Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10% (m/m).
- e) Bufor octanowy o $\text{pH} = 4,8 \div 5,0$; 1000 ml roztworu kwasu octowego 2 mol/l zmieszać z 1000 ml roztworu zawierającego 544 g octanu sodowego, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

f) Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczterooctowego (EDTA), roztwory mianowane 0,05 mol/l i 0,025 mol/l: 18,6 g lub odpowiednio 9,3 g soli rozpuścić w 1 l wody i w razie potrzeby przesączyć.

Miano roztworu nastawić w następujący sposób: odważyć na wadze analitycznej około 0,40 g lub odpowiednio 0,20 g azotanu ołowiawego, przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 ml, rozpuścić w 200 ml wody, dodać 15 ml roztworu buforowego o $\text{pH} =$

= 4,8 ÷ 5,0 oraz niewielką ilość oranżu ksylenolowego. Miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy z fioletoworóżowej na cytrynowożółtą.

Miano roztworu EDTA (T) wyrażone w gramach ZrO_2 na 1 ml obliczyć wg wzoru

$$T = \frac{m \cdot 123,22}{V \cdot 331,21} \quad (6)$$

w którym:

- m — masa odważki azotanu ołowiawego, g,
- V — objętość zużytego roztworu EDTA, ml,
- 123,22 — masa molowa dwutlenku cyrkonu, g/mol,
- 331,21 — masa molowa azotanu ołowiawego, g/mol.

Miano roztworu EDTA można wyznaczyć również na podstawie dwutlenku cyrkonu spektr.cz.

g) Oranż ksylenolowy: 0,1 g wskaźnika rozetrzeć starannie z 10 g chlorku sodowego; przechowywać w naczyniu z ciemnego szkła.

2.3.2.3. Wykonanie oznaczania. W tyglu platynowym stopić 12 g mieszaniny do stapiania. Po ostygnięciu topnika odważyć do tego tygla 0,5 g próbki.

Jeśli analizowany materiał zawiera wolny węgiel lub substancje organiczne, odważkę 0,5 g próbki umieścić w pustym tyglu platynowym i ostrożnie wyprażyć w warunkach utleniających, w temperaturze 700°C, w ciągu 0,5 h, a następnie po ostygnięciu zmieszać z 12 g mieszaniny do stapiania.

Zawartość tygla stapać nad palnikiem gazowym, mieszając od czasu do czasu, do uzyskania klarownego stopu, co następuje w ciągu kilkunastu minut. Jeśli próbka nie ulegnie rozłożeniu, kontynuować stapianie w piecu o temperaturze (1100 ± 20)°C w ciągu pół godziny.

Stop ostudzić do około 100°C trzymając tygiel w położeniu skośnym. Tygiel ze stopem umieścić w zlewce pojemności 400 ml nakrytej szkiełkiem zegarkowym, zalać 100 ml roztworu kwasu solnego 1 + 1 i ogrzewać do rozтворzenia stopu. Następnie tygiel wyjąć ze zlewki i opłukać roztworem kwasu solnego 1 + 15. Roztwór ostudzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu solnego 1 + 15 i starannie wymieszać (roztwór D).

Do kolby stożkowej pojemności 500 ml odmierzyć 200 ml roztworu D, dodać 10 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy oraz niewielką ilość oranżu ksylenolowego, ogrzać do temperatury wrzenia, gotować w ciągu 3 min i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego o stężeniu 0,025 mol/l, jeśli przewidywana zawartość ZrO_2 nie przekracza 40% lub 0,05 mol/l przy większych zawartościach dwutlenku cyrkonu, do zmiany barwy czerwonej na pomarańczowożółtą.

Roztwór zagotować i jeśli powróci czerwone zabarwienie kontynuować miareczkowanie aż do uzyskania nie zmieniającego się zabarwienia.

2.3.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość dwutlenku cyrkonu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot T \cdot 2,5}{m} \cdot 100 \quad (7)$$

w którym:

- V — objętość zużytego roztworu EDTA, ml,
- T — miano roztworu EDTA, g/ml ZrO_2 ,
- m — odważka próbki, g.

2.3.2.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń wg 2.3.1.5.

2.4. Oznaczanie zawartości tlenku glinowego

2.4.1. Metoda kompleksometryczna I

2.4.1.1. Zasada oznaczania. Oddzielenie glinu w postaci glinianu sodowego. Związanie jonów glinowych mianowanym roztworem EDTA. Odmiareczkowanie nadmiaru EDTA roztworem octanu cynkowego wobec oranżu ksylenolowego przy pH = 5,5 ÷ 6,0.

2.4.1.2. Odczynniki i roztwory

- a) Sześciometylenoczteroamina (urotropina).
- b) Kwas solny (1,18) i roztwór 1 + 1.
- c) Wodorotlenek sodowy, roztwór 20% (m/m); przechowywać w naczyniu z polietylenu.
- d) Amoniak (0,91), roztwór 1 + 1.
- e) Mieszanina do stapiania wg 2.2.2 e).
- f) Nadtlenek wodoru, roztwór 3% (m/m).
- g) Kwas octowy (1,05), roztwór 1 + 1.
- h) Roztwory wzorcowe glinu, 0,05 mol/l i 0,025 mol/l: 1,349 g lub odpowiednio 0,6745 g aluminium rozpuścić w 100 ml roztworu kwasu solnego 1 + 1, przenieść do kolby pojemności 1000 ml i rozcieńczyć wodą do kreski.

1 ml roztworu 0,05 mol/l odpowiada 0,002549 g tlenku glinowego.

i) Octan cynkowy, roztwory 0,05 mol/l i 0,025 mol/l: 10,972 g lub odpowiednio 5,486 g octanu cynkowego rozpuścić w wodzie, dodać 4 ml roztworu kwasu octowego i rozcieńczyć wodą do 1000 ml.

j) Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczteroowego (EDTA), roztwory 0,05 mol/l i 0,025 mol/l — wg 2.3.2.2 f).

Stosunek stężeń roztworów octanu cynkowego i EDTA wyznaczyć w następujący sposób: do kolby stożkowej pojemności 300 ml odmierzyć 25 ml roztworu EDTA 0,05 mol/l (0,025 mol/l), dodać 1 ÷ 2 g urotropiny oraz niewielką ilość oranżu ksylenolowego, po czym miareczkować roztworem octanu cynkowego 0,05 mol/l (0,025 mol/l) do zmiany barwy z pomarańczowej na czerwoną. Stosunek stężeń (C) obliczyć wg wzoru

$$C = \frac{25}{V} \quad (8)$$

w którym:

- V — objętość zużytego roztworu octanu cynkowego, ml,
- 25 — objętość roztworu EDTA, ml.

Miano roztworu wersenianu dwusodowego wyznaczyć w następujący sposób: 20 ml wzorcowego roztworu glinu 0,05 mol/l (0,025 mol/l) przenieść pipetą do zlewki pojemności 400 ml i podgrzewać do wrzenia. Nie przerywając ogrzewania, intensywnie mieszając,

wprowadzić roztwór wodorotlenku sodowego do wypadnięcia osadu, po czym dodać jeszcze 5 ml tego roztworu. Dodać 3-4 krople roztworu nadtlenu wodoru i ogrzewać do wrzenia do uzyskania klarownego roztworu. Dodać z biurety 30 ml roztworu EDTA 0,05 mol/l (0,025 mol/l). Po ostudzeniu wkraplać roztwór kwasu solnego 1 + 1 do uzyskania pH = 3 (wobec papierka wskaźnikowego). Roztwór gotować w ciągu 3 min, a następnie ochłodzić, dodać niewielką ilość oranżu ksylenolowego i zobojętnić roztworem amoniaku do przejścia barwy wskaźnika z żółtej w czerwono-fioletową. Dodać 2 ÷ 3 g urotropiny, po czym ostrożnie wkraplać roztwór kwasu solnego do zmiany barwy roztworu na żółtą (pH = 5,5). Roztwór gotować przez 3 min, ochłodzić do temperatury pokojowej, rozcieńczyć wodą do 250 ml i domiareczkować nadmiar EDTA roztworem octanu cynkowego 0,05 mol/l (0,025 mol/l) do pojawienia się barwy czerwonej. Jeśli roztwór już przed miareczkowaniem wykazuje barwę fioletowoczerwoną, dodać kroplami roztwór kwasu octowego do uzyskania barwy żółtej. Miano roztworu EDTA (T) wyrażone w gramach Al_2O_3 na 1 ml obliczyć wg wzoru

$$T = \frac{20 \cdot A}{V_1 - V_2 \cdot C} \quad (9)$$

w którym:

- V_1 — objętość wprowadzonego roztworu EDTA, ml,
 - V_2 — objętość zużytego roztworu octanu cynkowego, ml,
 - C — stosunek stężeń roztworów EDTA i octanu cynkowego,
 - 20 — objętość wzorcowego roztworu glinu, ml,
 - A — masa Al_2O_3 odpowiadająca 1 ml roztworu wzorcowego glinu; dla roztworu 0,05000 mol/l $A = 0,0025484$ g, dla roztworu 0,02500 mol/l — 0,0012742 g.
- k) Oranż ksylenolowy wg 2.3.2.2 g).

2.4.1.3. Wykonanie oznaczania. 100 ml roztworu C wg 2.2.4.1 lub 50 ml tego roztworu, jeśli przewidywana zawartość tlenku glinowego przekracza 30%, przenieść do zlewki pojemności 400 ml, podgrzać do wrzenia i nie przerywając mieszania wprowadzać roztwór wodorotlenku sodowego do wytrącenia osadu.

Następnie dodać jeszcze 25 ml tego roztworu oraz 3-4 krople roztworu nadtlenu wodoru. Roztwór z osadem gotować w ciągu 5 min, po czym rozcieńczyć 100 ml wrzącej wody i po opadnięciu osadu przesączyć przez sączek średniej zwartości. Osad na sączku przemyć 3-4 razy gorącą wodą. Przesącz zachować.

Jeśli zawartość dwutlenku cyrkonu w próbce jest większa niż 10%, osad z sączka spłukać wodą z tryskawki do tej samej zlewki, w której przeprowadzono glin w glinian i rozpuścić na gorąco w jak najmniejszej ilości kwasu solnego. Resztki osadu na sączku również rozpuścić roztworem kwasu solnego, dołączając przesącz do roztworu w zlewce. Sączek przemyć kilkakrotnie gorącą wodą i zachować do ponownego użycia. Otrzymany roztwór zobojętnić roztworem wodorotlenku sodowego do wytrącenia osadu, dodać je-

szcze 5 ml tego roztworu i dalej postępować jak poprzednio.

Do przesączu lub połączonych przesączów, w kolbie stożkowej, odmierzyć mianowany roztwór EDTA 0,025 mol/l lub 0,05 mol/l w ilości podanej w tablicy i dalej postępować jak podczas wyznaczania miana roztworu EDTA wg 2.4.1.2 j).

Zawartość tlenku glinowego, % (m/m)	Roztwór EDTA	
	objętość, ml	stężenie, mol/l
do 5	15	0,025
powyżej 5 do 10	25	0,025
powyżej 10 do 15	35	0,025
powyżej 15 do 30	35	0,05
powyżej 30 do 60	35	0,05
powyżej 60	45	0,05

2.4.1.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku glinowego (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(V_1 - V_2 \cdot C) \cdot T}{m} \cdot 100 \quad (10)$$

w którym:

- V_1 — objętość wprowadzonego roztworu EDTA, ml,
- V_2 — objętość zużytego roztworu octanu cynkowego, ml,
- C — stosunek stężeń roztworów EDTA i octanu cynkowego,
- T — miano roztworu EDTA, g Al_2O_3 na 1 ml,
- m — masa próbki odpowiadająca odebranej części roztworu, g.

2.4.1.5. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać przy zawartości tlenku glinowego:

- do 5,0% (m/m) — 0,10% (m/m),
- powyżej 5,0 do 15,0% (m/m) — 0,20% (m/m),
- powyżej 15,0 do 30,0% (m/m) — 0,30% (m/m),
- powyżej 30,0 do 60,0% (m/m) — 0,40% (m/m),
- powyżej 60,0% (m/m) — 0,50% (m/m).

2.4.2. Metoda kompleksometryczna II

2.4.2.1. Zasada oznaczania. Stapianie próbki z mieszaniną węglanu sodowego i czteroboranu sodowego. Rozpuszczenie stopu w kwasie solnym. Bezpośrednie miareczkowanie jonów glinowych przy pH = 3 w temperaturze wrzenia roztworem EDTA wobec kompleksu Cu-EDTA i PAN jako wskaźnika po uprzednim związaniu cyrkonu i żelaza w kompleksy z EDTA.

2.4.2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Amoniak (0,91).
- b) Octan amonowy, roztwór 10% (m/m).
- c) Roztwory wzorcowe glinu 0,05 mol/l i 0,025 mol/l wg 2.4.1.2 h).

d) Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminocztrooctowego (EDTA), roztwory mianowane 0,05 mol/l i 0,025 mol/l wg 2.3.2.2 f). Miano roztworu 0,05 mol/l ustalić w następujący sposób: 30 ml roztworu wzorcowego glinu 0,05 mol/l przenieść pipetą do kolby stożkowej pojemności 500 ml i rozcieńczyć wodą do około 200 ml. Energicznie mieszając roztwór, wkraplać ostrożnie amoniak wobec papierka uniwersalnego aż do uzys-

kana pH około 2, a następnie roztwór octanu amonowego do osiągnięcia pH = 3. Dodać 3 krople roztworu kompleksu miedziowego z EDTA i kilka kropli roztworu PAN, ogrzać roztwór do wrzenia i miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy fioletowoczerwonej na żółtopomarańczową. Doprowadzić pH roztworu do wartości 3 dodając kroplami roztwór octanu sodowego, zagotować i po zjawieniu się barwy czerwonej miareczkować dalej roztworem EDTA. Czynności te powtarzać do uzyskania trwałej barwy żółtopomarańczowej.

Miano roztworu (T), wyrażone liczbą gramów Al_2O_3 na 1 ml obliczyć wg wzoru

$$T = \frac{V'}{V} \cdot 0,002549 \quad (11)$$

w którym:

V — objętość zużytego roztworu EDTA, ml,
30 — objętość wzorcowego roztworu glinu 0,05 mol/l, ml,

0,002549 — ilość Al_2O_3 odpowiadająca 1 ml roztworu EDTA 0,05 mol/l, g.

Miano roztworu 0,025 mol/l wyznaczyć analogicznie na podstawie roztworu wzorcowego glinu 0,025 mol/l. We wzorze obliczeniowym zamiast liczby 0,002549 umieścić liczbę 0,0012745.

e) Kwas salicylowy, roztwór alkoholowy 5% (m/m).

f) PAN, (1-/2-pirydyloazo/-2-naftol), roztwór alkoholowy 0,2% (m/m).

g) Kompleks Cu-EDTA, roztwór około 0,05 mol/l: zmieszać 100 ml roztworu siarczanu miedziowego 0,1 mol/l (2,4971 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w wodzie i rozcieńczyć do 100 ml) ze 100 ml roztworu EDTA 0,1 mol/l.

2.4.2.3. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 500 ml odmierzyć 200 ml (a przy przewidywanej zawartości powyżej 50% Al_2O_3 — 100 ml) roztworu D wg 2.3.2.3, dodać z biurety taką samą lub analogiczną ilość roztworu EDTA 0,05 mol/l albo 0,025 mol/l, jaką zużyto do miareczkowania cyrkonu wg 2.3.2.3, zagotować, a następnie ostudzić roztwór do temperatury pokojowej. Dodać 1 ml roztworu kwasu salicylowego. Zobojętnić większość wolnego kwasu solnego amoniakiem dodawanym, np. z biurety, do uzyskania słabego zabarwienia fioletowego.

Jeśli podczas zobojętniania roztwór zbyt szybko rozgrzewa się, co może sprzyjać wytrącaniu się krzemionki, ochłodzić roztwór okresowo wodą z kranu. Dokończyć zobojętnianie wkrapłając ostrożnie amoniak wobec papierka uniwersalnego do uzyskania pH = 2. Doprowadzić roztwór do temperatury 40°C i miareczkować roztworem EDTA 0,025 mol/l z mikrobiurety lub z biurety z podziałką co 0,05 ml do zmiany barwy fioletowej na czysto żółtą. Pod koniec miareczkować bardzo powoli, odczekując około 15 s po dodaniu każdej kropli roztworu. Po miareczkowaniu żelaza roztwór doprowadzić do pH = 3, wkrapłając wobec papierka wskaźnikowego roztwór octanu amonowego. Dodać 3 krople roztworu kompleksu Cu-EDTA i kilka kropli roztworu PAN, ogrzać roztwór do wrzenia i miareczko-

wać glin roztworem EDTA postępując jak podczas wyznaczania miana roztworu.

2.4.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku glinowego (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot T}{m} \cdot 100 \quad (12)$$

w którym:

V — objętość roztworu EDTA zużytego na miareczkowanie glinu wobec Cu-EDTA i PAN, ml,
 T — miano roztworu EDTA, g Al_2O_3 na 1 ml,
 m — odważka próbki odpowiadająca części roztworu wziętej do miareczkowania, g.

2.4.2.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń wg 2.4.1.5.

2.5. Oznaczanie zawartości tlenku żelazowego

2.5.1. Zasada oznaczania. Redukcja jonów żelazowych do żelazawych za pomocą chlorowodoru hydroksyloaminy, przeprowadzenie jonów żelazawych w pomarańczowoczerwony kompleks z 1,10-fenantroliną i pomiar absorpcji przy długości fali 510 nm lub przy użyciu filtra zielonego.

2.5.2. Odczynniki i roztwory

a) Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10% (m/m).

b) 1,10-fenantrolina, roztwór: 1,0 g 1,10-fenantroliny rozpuścić w 100 ml roztworu kwasu octowego 1 + 1.

c) Octan amonowy, roztwór: 140 ml kwasu octowego (1,05) rozcieńczyć 1700 ml wody i dodawać ostrożnie, ciągle mieszając, 140 ml amoniaku (0,91). Po ochłodzeniu doprowadzić roztwór do pH = 6 przez dodawanie amoniaku lub kwasu octowego wobec papierka wskaźnikowego.

d) Roztwory wzorcowe tlenku żelazowego:

Roztwór A. 1,0000 g tlenku żelazowego, uprzednio wysuszonego do stałej masy w temperaturze 105 ÷ 110°C, umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 ml, dodać 100 ml roztworu kwasu solnego (1 + 1), nakryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać do rozpuszczenia. Po ochłodzeniu roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

1 ml roztworu A zawiera 1 mg Fe_2O_3 .

Roztwór B. 50 ml roztworu wzorcowego A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, dodać 25 ml roztworu kwasu solnego (1 + 1), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml roztworu B zawiera 0,1 mg Fe_2O_3 .

Roztwór C. 50 ml roztworu wzorcowego B przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, dodać 25 ml roztworu kwasu solnego (1 + 1), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór sporządzić bezpośrednio przed użyciem.

1 ml roztworu C zawiera 0,01 mg Fe_2O_3 .

2.5.3. Aparatura. Spektrofotometr lub fotokolorymetr z pełnym wyposażeniem.

2.5.4. Wykonanie oznaczania. Porcję 10 ÷ 25 ml roztworu C wg 2.2.4.1 zawierającą od 0,01 do 0,5 mg Fe_2O_3 , odmierzyć pipetą do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 2 ml roztworu chlorowodoru

hydroksyloaminy i 5 ml roztworu 1,10-fenantroliny, po czym dodawać roztwór octanu amonowego do uzyskania $\text{pH} = 3,5$ według papierka wskaźnikowego. Roztwór pozostawić na 15 min, a następnie uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorpcję roztworu przy długości fali 510 nm lub przy użyciu filtra zielonego.

Jako roztworu odniesienia użyć roztworu „ślepej próby”, zawierającego wszystkie zastosowane odczynniki. Z krzywej wzorcowej odczytać masę tlenku żelazowego w odebranej części roztworu C.

Krzywą wzorcową sporządzić w następujący sposób: do dziewięciu kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć z biurety kolejno: 0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 ml roztworu wzorcowego C. Do każdej kolby dodać 2 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i 5 ml roztworu 1,10-fenantroliny i dalej postępować jak w przypadku oznaczania tlenku żelazowego w próbce badanej.

Jako roztwór odniesienia stosować roztwór bez dodatku roztworu wzorcowego tlenku żelazowego. Na podstawie odczytanych wartości absorpcji i odpowiadających im zawartości tlenku żelazowego wykreślić krzywą wzorcową.

2.5.5. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku żelazowego (X) obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (13)$$

w którym:

- m_1 — masa Fe_2O_3 odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- m — masa odważki próbki odpowiadająca odebranej części roztworu C, g.

2.5.6. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać przy zawartości tlenku żelazowego:

- od 0,02 do 0,10% (m/m) — 0,005% (m/m),
- powyżej 0,10 do 0,50% (m/m) — 0,01% (m/m),
- powyżej 0,50 do 1,00% (m/m) — 0,02% (m/m),
- powyżej 1,00 do 2,50% (m/m) — 0,05% (m/m).

2.6. Oznaczanie zawartości dwutlenku tytanu

2.6.1. Zasada oznaczania. Przeprowadzenie jonów tytanowych w środowisku kwasu siarkowego w żółtopomarańczowy kompleks nadtytanylowy. Pomiar absorpcji przy długości fali 410 nm lub przy użyciu filtra niebieskiego.

2.6.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1 + 9.
- b) Nadtlenek wodoru, roztwór 3% (m/m).
- c) Roztwór wzorcowy dwutlenku tytanu: 0,6010 g fluorku tytanowo-potasowego w tyglu platynowym zwilżyć kilkoma kroplami wody, dodać 3 ml kwasu siarkowego (1,83) i ogrzewać (pod dobrze działającym wyciągiem) do zaniku wydzielania się dymów kwasu siarkowego. Odparowywanie z kwasem siarkowym powtórzyć kilkakrotnie w celu całkowitego usunięcia fluorowodoru. Pozostałość w tyglu rozpuścić w 5 ml roztworu kwasu siarkowego 5 + 95, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, uzupełnić roztworem kwasu siarkowego 1 + 9 do kreski i wymieszać.

1 ml tego roztworu odpowiada 0,2 mg TiO_2 .

2.6.3. Aparatura. Spektrofotometr lub fotokolorymetr z pełnym wyposażeniem.

2.6.4. Wykonanie oznaczania. Do dwóch kolb pomiarowych pojemności 100 ml, A i B, odmierzyć po 50 ml roztworu C wg 2.2.4.1. Do kolby A dodać 3 ml roztworu nadtlenu wodoru, po czym roztwory w kolbach uzupełnić do kreski roztworem kwasu siarkowego 1 + 9 i dokładnie wymieszać. Po 5 min zmierzyć absorpcję roztworu A przy długości fali 410 nm lub przy użyciu filtra niebieskiego, w kuwecie o grubości warstwy 2 cm. Jako roztworu porównawczego użyć roztworu B, nie zawierającego nadtlenu wodoru.

Krzywą wzorcową przygotować w następujący sposób: do ośmiu kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć z biurety: 0; 0,5; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 ml roztworu wzorcowego tlenku tytanowego. Do każdej kolby dodać 3 ml roztworu nadtlenu wodoru i dalej postępować jak w przypadku roztworu badanej próbki. Jako roztwór porównawczy przy pomiarach absorpcji stosować roztwór bez dodatku roztworu wzorcowego.

2.6.5. Obliczanie wyników. Zawartość dwutlenku tytanu (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (14)$$

w którym:

- m_1 — zawartość dwutlenku tytanu odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- m_2 — odważka próbki odpowiadająca odebranej części roztworu, g.

2.6.6. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać przy zawartości dwutlenku tytanu:

- od 0,1 do 1,0% (m/m) — 0,05% (m/m),
- powyżej 1,0 do 3,0% (m/m) — 0,10% (m/m).

2.7. Oznaczanie zawartości tlenku wapniowego

2.7.1. Zasada oznaczania. Stopienie próbki z mieszaniną węglanu sodowego i czteroboranu sodowego, ługowanie stopu wodą, odsączenie osadu zawierającego nierozpuszczalne związki wapnia, rozpuszczenie tego osadu, oddzielenie wodorotlenków urotropiną i bezpośrednio kompleksometryczne miareczkowanie jonów wapniowych przy $\text{pH} = 12-13$ wobec mieszaniny fluoroksonu z tymoloftaleksone.

2.7.2. Odczynniki i roztwory

- a) Chlorek amonowy.
- b) Mieszanina do stapiania — wg 2.2.2 e).
- c) Kwas solny (1,18), roztwór 1 + 1.
- d) Wodorotlenek potasowy, roztwór 20% (m/m); przechowywać w naczyniu polietylenowym.
- e) Sześciometylenoczteroamina (urotropina), roztwory 30% (m/m) i 1% (m/m).
- f) Chlorek wapniowy, roztwór wzorcowy 0,01 mol/l: 1,0009 g węglanu wapniowego, uprzednio wysuszonego w temperaturze 150°C do stałej masy, rozpuścić w zlewce pojemności 400 ml, nakrytej szkiełkiem zegarkowym, w $20 \div 30$ ml roztworu kwasu solnego 1 + 4. Roztwór ogrzać do wrzenia i gotować kilka minut w celu od-

pędzenia dwutlenku węgla, następnie ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml tego roztworu odpowiada zawartości 0,5608 mg tlenku wapniowego.

g) Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczworoowego (EDTA), roztwór 0,01 mol/l: 3,721 g soli rozpuścić w 1000 ml wody i w razie potrzeby przesać.

Miano roztworu wyznaczyć przy użyciu roztworu wzorcowego chlorku wapniowego. W tym celu do kolby stożkowej pojemności 500 ml odmierzyć z biurety 20 ml roztworu chlorku wapniowego, rozcieńczyć wodą do około 100 ml, dodać kilka kropli roztworu zieleni malachitowej, po czym mieszając dodawać roztwór wodorotlenku potasowego do odbarwienia i dodatkowo jeszcze 20 ml tego roztworu w celu uzyskania pH = 12-13. Następnie dodać niewielką ilość mieszaniny fluoreksonu z chlorkiem potasowym lub mieszaniny fluoreksonu z tymoloftaleksonem i chlorkiem potasowym i miareczkować roztworem EDTA do przejścia fluoryzującej barwy żółtozielonej w czerwoną. W celu ułatwienia obserwacji zmiany barwy należy kolbę umieścić na czarnej podkładce. Miano roztworu EDTA (T), wyrażone w gramach CaO na 1 ml, obliczyć wg wzoru

$$T = \frac{V_1 \cdot a}{V_2} \quad (15)$$

w którym:

V_1 — objętość wzorcowego roztworu chlorku wapniowego, ml,

V_2 — objętość zużytego roztworu EDTA, ml,

a — zawartość CaO w 1 ml roztworu wzorcowego chlorku wapniowego, g.

h) Zielen malachitowa, roztwór etanolowy 0,2% (m/m).

i) Fluorekson, mieszanina z chlorkiem potasowym w stosunku 1:100 lub mieszanina fluoreksonu z tymoloftaleksonem i chlorkiem potasowym w stosunku 1:1:100.

2.7.3. Wykonanie oznaczenia. 0,25 g próbki odważyć do tygla platynowego i jeśli próbka zawiera w większych ilościach węgiel lub substancje organiczne, wypażyć ją w ciągu 0,5 ÷ 1 h w temperaturze 700°C, w atmosferze utleniającej. Próbkę zmieszać z 6 g mieszaniny do stapiania, umieścić w piecu muflowym rozgrzanym do temperatury 700°C, nakryć pokrywką platynową i ogrzewać do osiągnięcia (1100 ± 20)°C, a następnie utrzymywać w tej temperaturze w ciągu 1 h do uzyskania klarownego stopu. Tygiel ochłodzić do około 100°C, przenieść do zlewki nakrytej szkiełkiem zegarkowym i wylugować stop wodą na gorąco. Osad, zawierający wodorotlenki cyrkonu, żelaza, tytanu, manganu, a także zasadowe sole wapnia i magnezu, odsączyć przez sączek średni i na sączku przemyć kilkakrotnie gorącą wodą. Przesącz odrzucić, natomiast osad rozpuścić w niewielkiej ilości roztworu kwasu solnego 1 + 1. Otrzymany roztwór zebrać w zlewce pojemności 250 ml, rozcieńczyć wodą do około 100 ml, dodać 4 g chlorku amonowego, zobojętnić roztworem wodoro-

tlenku potasowego do pojawienia się osadu, rozpuścić ten osad kilkoma kroplami roztworu kwasu solnego 1 + 1, dodawać roztwór urotropiny do całkowitego wytrącenia osadu i dodatkowo wprowadzić jeszcze 15 ÷ 20 ml tego roztworu. Zawartość zlewki ogrzewać przez 10 ÷ 15 min do temperatury nie przekraczającej 70°C, a następnie osad odsączyć i przemyć kilkakrotnie roztworem urotropiny 1% (m/m), podgrzanym do temperatury 50°C. Przesącz zebrać w kolbie pomiarowej pojemności 250 ml i rozcieńczyć wodą do kreski (roztwór E). 100 ml roztworu E przenieść pipetą do kolby stożkowej pojemności 250 ml, dodać kilka kropli roztworu zieleni malachitowej, po czym wprowadzać roztwór wodorotlenku potasowego do odbarwienia i dodać jeszcze 15 ml tego odczynnika w celu uzyskania pH = 12-13.

Po dodaniu niewielkiej ilości fluoreksonu lub mieszaniny fluoreksonu z tymoloftaleksonem miareczkować roztworem EDTA na czarnym tle do zmiany fluoryzującej barwy żółtozielonej na różowoczerwoną.

2.7.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku wapniowego (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot T}{m} \cdot 100 \quad (16)$$

w którym:

V — objętość zużytego roztworu EDTA, ml,

T — miano roztworu EDTA wyrażone w gramach CaO na 1 ml roztworu,

m — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

2.7.5. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać przy zawartości tlenku wapniowego:

do 1,00% (m/m) — 0,08% (m/m),

powyżej 1,00 do 2,00% (m/m) — 0,10% (m/m),

powyżej 2,00% (m/m) — 0,15% (m/m).

2.8. Oznaczanie zawartości tlenku magnezowego

2.8.1. Zasada oznaczania. Zmiareczkowanie roztworu EDTA przy pH = 10 łącznej zawartości tlenków wapniowego i magnezowego. Obliczenie zawartości MgO z różnicy po odjęciu oznaczonej uprzednio zawartości CaO.

2.8.2. Odczynniki i roztwory

a) Chlorowodorotlenek hydroksyloaminy.

b) Amoniak (0,91), roztwór 1 + 1.

c) Trójetanoloamina, roztwór 25% (m/m).

d) Roztwór buforowy, pH = 10: 70 g chlorku amonowego zmieszać z 570 ml amoniaku (0,91) i rozcieńczyć wodą do 1000 ml.

e) Chlorek magnezowy, roztwór wzorcowy 0,01 mol/l: 0,2432 g metalicznego magnezu, uprzednio wytrawionego roztworem kwasu solnego 1 + 9, przemytego wodą i wysuszonego, umieścić w zlewce pojemności 100 ml, nakrytej szkiełkiem zegarkowym i rozpuścić na gorąco w 20 ml roztworu kwasu solnego 1 + 1. Roztwór ochłodzić, przelać do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml tego roztworu odpowiada zawartości 0,4032 mg tlenku magnezowego.

f) Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczworoctowego (EDTA), roztwór 0,01 mol/l — wg 2.7.2 g). Miano roztworu wyznaczyć przy użyciu roztworu wzorcowego chlorku magnezowego. W tym celu 20 ml roztworu chlorku magnezowego odmierzyć z biurety do kolby stożkowej pojemności 500 ml, dodać roztworu amoniaku 1 + 1 do zubożenia, dodać 0,3 g chlorowodoru hydroksyloaminy, 2-5 ml roztworu trójtanoloaminy i 20 ml roztworu buforowego. Rozcieńczyć roztwór wodą do 100 ml, dodać niewielką ilość błękitu metylotymolowego i miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy niebieskiej na szarą. W przypadku zastosowania czerni eriochromowej *T* jako wskaźnika, miareczkować do zmiany barwy winnoczerwonej na niebieską.

Miano roztworu EDTA (*T*), wyrażone w gramach MgO na 1 ml, obliczyć wg wzoru

$$T = \frac{V_0 \cdot a}{V} \quad (17)$$

w którym:

- V_0 — objętość roztworu chlorku magnezowego, ml,
- a — zawartość MgO w 1 ml roztworu chlorku magnezowego, g,
- V — objętość zużytego roztworu EDTA, ml.

g) Błękit metylotymolowy: 0,1 g wskaźnika rozetrzeć dokładnie z 100 g chlorku sodowego.

h) Czerni eriochromowa *T*: 0,5 g czerni eriochromowej rozetrzeć z 100 g chlorku sodowego; przechowywać w naczyniu z ciemnego szkła.

2.8.3. Wykonanie oznaczania. 100 ml roztworu E wg 2.7.3 przenieść pipetą do kolby stożkowej pojemności 500 ml, dodać 0,3 g chlorowodoru hydroksyloaminy i 2 ÷ 5 ml roztworu trójtanoloaminy, wkraplać roztwór amoniaku do uzyskania pH = 10, po czym dodać 20 ml roztworu buforowego i dalej postępować jak przy wyznaczaniu miana roztworu EDTA wg 2.8.2 f).

2.8.4. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku magnezowego (*X*) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot T}{m} \cdot 100 \quad (18)$$

w którym:

- V — objętość roztworu EDTA zużytego do miareczkowania sumy CaO + MgO wobec błękitu metylotymolowego lub czerni *ET*, ml,
- V_1 — objętość roztworu EDTA zużytego na miareczkowanie CaO wg 2.7.3, ml,
- T — miano roztworu EDTA, wyrażone w gramach MgO na 1 ml,
- m — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

2.8.5. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać przy zawartości tlenku magnezowego:

- do 1,00% (*m/m*) — 0,10% (*m/m*),
- powyżej 1,00% (*m/m*) — 0,15% (*m/m*).

2.9. Oznaczanie zawartości tlenku potasowego i tlenku sodowego. Oznaczanie przeprowadzać metodą płomieniowo-fotometryczną wg PN-84/H-04154/07, ale bez stosowania wodorofosforanu amonowego w roztworach korekcyjnych.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Materiałów Ogniotrwałych, Gliwice.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-76/6760-15

- a) dostosowano normę do postanowień norm RWPG CT СЭВ 4424 ÷ 4432-83,
- b) uproszczono wagową metodę oznaczania zawartości dwutlenku cyrkonu,
- c) fotometryczną metodę oznaczania zawartości tlenku żelazowego z kwasem sulfosalicylowym zastąpiono metodą z 1,10-fenantroliną,
- d) wprowadzono alkohol metylowy (metanol) zamiast alkoholu etylowego (etanolu) w operacji usuwania kwasu borowego,
- e) zmodyfikowano fotometryczne oznaczanie krzemionki pozostałej w roztworze,
- f) zastosowano roztwory EDTA o mniejszym stężeniu przy kompleksometrycznym oznaczaniu mniejszych zawartości dwutlenku cyrkonu i tlenku glinowego,
- g) zmodyfikowano przygotowanie roztworów wyjściowych do kompleksometrycznego oznaczania zawartości tlenku glinowego oraz tlenków wapniowego i magnezowego.

3. Normy związane

PN-84/H-04154/07 Analiza chemiczna materiałów ogniotrwałych

glinokrzemianowych. Oznaczanie zawartości tlenków potasowego i sodowego

BN-81/6760-17 Materiały ogniotrwałe. Przygotowanie próbki końcowej do analizy chemicznej

4. Zgodność z normami międzynarodowymi

RWPG CT СЭВ 4424-83 Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Общие требования к методам химического анализа (idt)

CT СЭВ 4425-83 Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Гравиметрический метод определения содержания двуокиси кремния ((eqv)

W BN zastosowano alkohol metylowy (metanol) zamiast alkoholu etylowego (etanolu) w operacji usuwania kwasu borowego.

CT СЭВ 4426-83 Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Гравиметрический метод определения содержания двуокиси циркония (idt)

CT СЭВ 4427-83 Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Комплексонометрический метод определения содержания двуокиси циркония (eqv)

W BN zastosowano dodatkowo słabszy roztwór EDTA, 0,025 mol/l, w celu zwiększenia dokładności oznaczania małych i średnich zawartości dwutlenku cyrkonu.

СТ СЭВ 4428-83 Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Комплексометрический метод определения содержания окиси алюминия (eqv)

W BN zastosowano dodatkowo słabszy roztwór EDTA, 0,025 mol/l, w celu umożliwienia dokładniejszego oznaczania małych zawartości tlenku glinowego.

СТ СЭВ 4429-83 Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Фотометрический метод определения содержания двуокиси титана (idt)

СТ СЭВ 4430-83 Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Фотометрический метод определения содержания окиси железа (idt)

СТ СЭВ 4431-83 Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Комплексометрический метод определения содержания окиси кальция и магния (idt)

СТ СЭВ 4432-83 Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Пламеннофотометрический метод определения содержания окиси натрия и калия (neq)

W BN nie zastosowano metody wg СТ СЭВ, ponieważ używa się w niej roztworów korekcyjnych zawierających wodorofosforan amonowy, który wytrąca cyrkon.

5. Autor projektu normy: doc. dr inż. Zdzisław Szmal — Instytut Materiałów Ogniotrwałych, Gliwice.