

SUROWCE CERAMICZNE	N O R M A B R A N Ź O W A	<b>BN-85</b> <b>7011-23</b>
	Surowce ceramiczne Metody badań	Zamiast BN-73/7011-23
	<b>Analiza chemiczna kaolinów i glin</b>	Grupa katalogowa 0819

## 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy są metody oznaczania składników glin i kaolinów.

**1.2. Rodzaje metod badań.** Norma zawiera następujące metody analizy chemicznej:

- wagową,
- miareczkową,

- kolorymetryczną,
- absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS),
- fotometrii płomieniowej,

stosowane do dokładnych badań i analiz rozjemczych oraz metodę rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (FRA) stosowaną do analiz szybkich i mniejszej dokładności.

**1.3. Zakres stosowania metod** — wg tablicy.

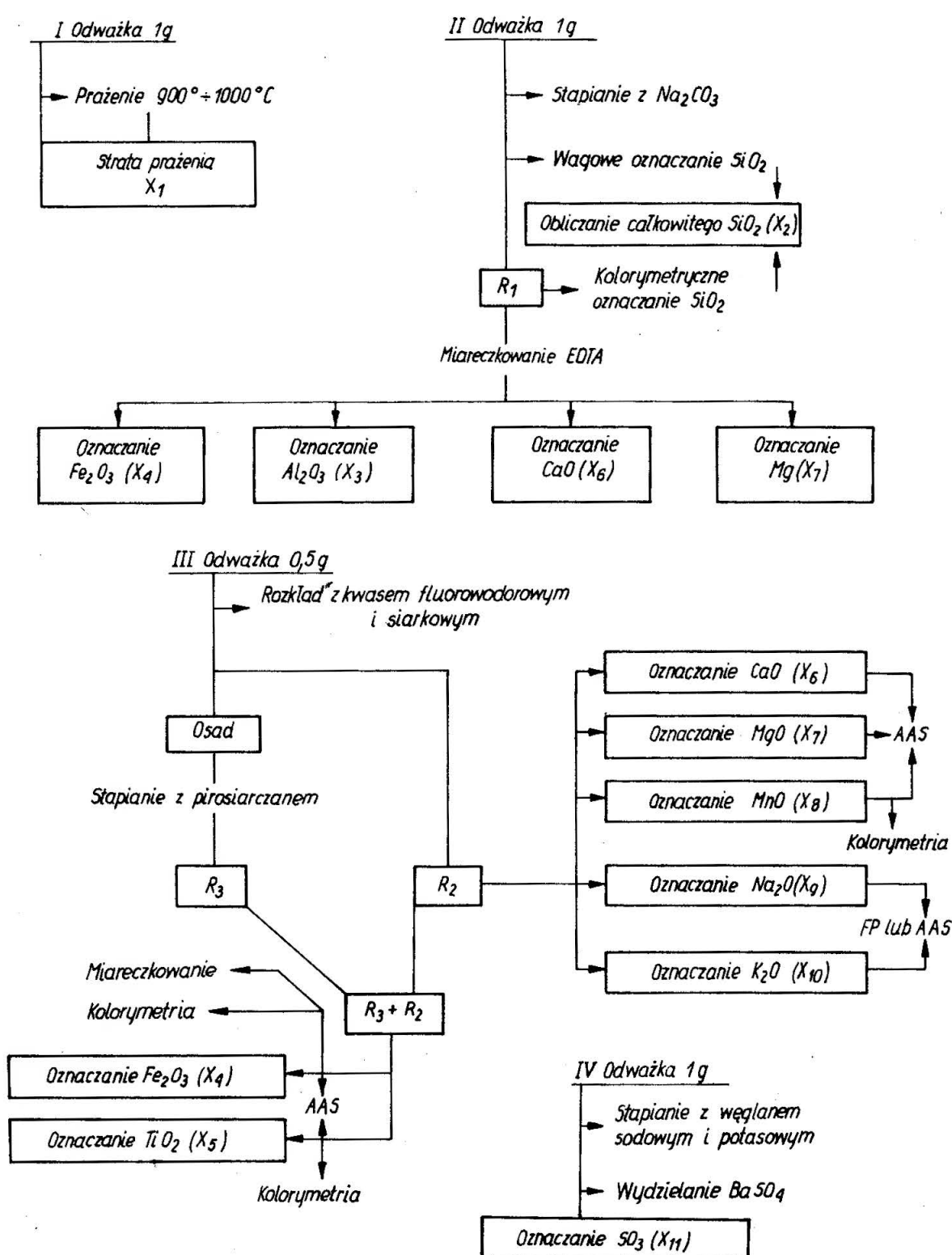
Składnik	Metoda oznaczania	Zakres stosowania	Oznaczenie wg punktu normy
1	2	3	4
Strata masy przy prażeniu	wagowa	cały zakres zawartości	3.1
SiO <sub>2</sub>	metoda wagowa z uzupełniającym oznaczaniem kolorymetrycznym	cały zakres	3.2
	FRA	cały zakres	3.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	metoda kolorymetryczna z <i>o</i> -fenantroliną	0,005÷1%	3.4.1
	metoda miareczkowa	>1%	3.4.2
	AAS	cały zakres	3.4.3
	FRA	cały zakres	3.11
TiO <sub>2</sub>	metoda kolorymetryczna z kwasem 2,7-dwuchlorochromotropowym	<1%	3.5.1
	metoda kolorymetryczna z tironem	>1%	3.5.2
	AAS	>1%	3.5.3
	FRA	cały zakres	3.11
CaO	metoda kompleksometryczna	>0,5%	3.6.1
	AAS	cały zakres	3.6.2
	FRA	cały zakres	3.11
MgO	metoda kompleksometryczna	>0,5%	3.7.1
	AAS	<3%	3.7.2
	FRA	>0,2%	3.11
MnO	metoda kolorymetryczna z formaldehydem	cały zakres	3.8.1
	AAS	cały zakres	3.8.2
	FRA	cały zakres	3.11

Zgłoszona przez Instytut Szkła i Ceramiki  
Ustanowiona przez Ministra Przemysłu Chemicznego i Lekkiego z dnia 9 stycznia 1985 r.  
jako norma obowiązująca od dnia 10 czerwca 1985 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 7/1985 poz. 12)

cd. tablicy

Składnik	Metoda oznaczania	Zakres stosowania	Oznaczenie wg punktu normy
Na <sub>2</sub> O	fotometrii płomieniowej lub AAS	>0,05%	3.9
	FRA	>0,2%	3.11
K <sub>2</sub> O	fotometrii płomieniowej lub AAS	>0,05%	3.9
	FRA	>0,2%	2.12
SO <sub>3</sub>	metoda wagowa	>0,2%	3.10

#### 1.4. Wykonanie analizy — wg schematu.



BN-85/7011-23

## 2. WYTYCZNE OGÓLNE

**2.1. Pobieranie i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej — wg BN-64/7011-09.**

**2.2. Przygotowanie próbki analitycznej.** Z próbki laboratoryjnej pobrać co najmniej 200 g i rozdrobnić tak, by przeszła w całości przez sito o boku oczka 0,5 mm, następnie wymieszać, zmniejszyć przez kwar-

towanie do  $15 \div 25$  g. Usunąć magnesem cząstki metalicznego żelaza pochodzące z urządzeń rozdrabniających, a następnie rozdrobnić próbkę tak, aby w całości przeszła przez sito o boku oczka 0,063 mm. Końcowe rozdrabnianie przeprowadzić w moździerzu agatowym lub z innego tworzywa, jak: mulit, agalit, tlenek glinu, zapewniającego jak najmniejsze zanieczyszczenie próbki. Próbkę wysuszyć w temperaturze  $105 \div 110^\circ\text{C}$  do stałej masy i przechowywać w eksykatorze.

**2.3. Dokładność ważenia.** Odważki próbki analitycznej ważyć z dokładnością 0,0002 g.

**2.4. Odczynniki, roztwory i gazy.** Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować wyłącznie odczynniki cz.d.a. oraz wodę podwójnie destylowaną, sączki bezpopiołowe, acetylen A.

**2.5. Ślepa próba** powinna być przeprowadzona równoległe z oznaczaniem badanego składnika, w tych samych warunkach, z zastosowaniem tych samych odczynników, w tych samych ilościach, lecz bez badanej próbki.

**2.6. Wynik końcowy oznaczania.** Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń, jeżeli różnica między nimi nie przekracza wielkości podanej w każdej z metod badań.

W przypadku większej różnicy w wynikach, oznaczanie należy powtórzyć.

### 3. METODY BADAŃ

#### 3.1. Oznaczanie straty prażenia

**3.1.1. Zasada metody.** Oznaczanie polega na wagowym określeniu ubytku masy próbki po wyprażeniu.

**3.1.2. Wykonanie oznaczania.** Odważyć 1 g próbki przygotowanej wg 2.2 w tyglu platynowym lub porcelanowym wyprażonym do stałej masy i umieścić w piecu elektrycznym lub na palniku gazowym Mec-kera. Stopniowo podnosić temperaturę do  $900 \div 1000^\circ\text{C}$  i przetrzymać próbkę w tej temperaturze przez 1 h. Po ostudzeniu w eksykatorze tygiel z zawartością zważyć. Prażenie powtarzać do uzyskania stałej masy.

**3.1.3. Obliczanie wyników.** Stratę prażenia ( $X_1$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

$m_1$  — masa tygla z próbką przed prażeniem, g,

$m_2$  — masa tygla z próbką po prażeniu, g,

$m$  — masa odważki badanej próbki, g.

Wynik należy podawać uwzględniając 3 cyfry znaczące.

**3.1.4. Dopuszczalna różnica między wynikami** dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 3% wyniku mniejszego.

#### 3.2. Oznaczanie całkowitej zawartości krzemionki ( $\text{SiO}_2$ )

**3.2.1. Zasada metody.** Metoda polega na rozkładzie próbki przez stopienie z topnikiem, wydzieleniu kwasu krzemowego, wagowym oznaczaniu ilości wydzielonego kwasu w postaci  $\text{SiO}_2$  oraz oznaczaniu ilości niewy-

dzielonego i rozpuszczonego w trakcie przemywania osadu kwasu krzemowego, metodą kolorymetryczną z molibdenianem.

#### 3.2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas fluorowodorowy,  $d = 1,13$  (40% m/m).

b) Kwas solny stężony,  $d = 1,18$  oraz roztwory: (1+1), (1+4).

c) Kwas szczawiowy.

d) Mieszanina stałego węglanu sodowego i potasowego w stosunku wagowym (1+1).

e) Mieszanina stałego węglanu sodowego, węglanu potasowego i boraksu w stosunku wagowym (1+1+2).

f) Chlorek glinowy, roztwór 5% (m/V) w kwasie solnym  $c(\text{HCl}) = 1$  mol/l.

g) Fluorek potasowy, roztwór  $c(\text{KF}) = 1$  mol/l.

h) Molibdenian amonowy,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , roztwór 10% (m/V).

i) Woda utleniona, roztwór 3% (m/V).

j) Wodorotlenek sodowy, roztwór 10% (m/V).

k) Roztwór wzorcowy krzemionki — 1 mg  $\text{SiO}_2/\text{ml}$ , przygotowany następująco: 0,500 g  $\text{SiO}_2$  lub zmielonego kwarcu zawierającego ponad 99,8%  $\text{SiO}_2$  (m/m) stopić w tyglu platynowym z 5 g mieszaniny węglanów sodowego i potasowego. Stop rozpuścić w gorącej wodzie i po ostudzeniu rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 500 ml. Przechowywać w butelce polietylenowej.

l) Roztwór wzorcowy krzemionki roboczy — 0,1 mg  $\text{SiO}_2/\text{ml}$ , przygotowany następująco: 25 ml roztworu wzorcowego krzemionki rozcieńczyć wodą w kolbie pomiarowej do objętości 250 ml. Roztwór przygotować bezpośrednio przed użyciem.

m) Wskaźnik: 4-nitrofenol lub 2,4-dwunitrofenol, roztwory 0,1% (m/V).

**3.2.3. Aparatura** — spektrofotometr.

#### 3.2.4. Wykonanie oznaczania

**3.2.4.1. Oznaczanie zawartości krzemionki po jednorazowym wydzieleniu metodą wagową.** W parownicy platynowej odważyć 1 g próbki przygotowanej wg 2.2, wymieszać z 4 g mieszaniny węglanu sodowego i potasowego, a następnie zawartość parownicy ogrzewać stopniowo, podnosząc temperaturę aż do uzyskania jednorodnego stopu, po czym ogrzewać jeszcze przez 5 min. Po ostudzeniu stop zwilżyć niewielką ilością gorącej wody, przykryć szkiełkiem zegarkowym i ostrożnie dodać 30 ml roztworu kwasu solnego (1+1). Parownicę umieścić na łaźni wodnej i ogrzewać pod przykryciem do całkowitego rozłożenia stopu. Szkiełko zegarkowe spłukać wodą nad parownicą, rozgnieść spłaszczoną pałeczką pozostałe grudki stopu. Ścianki parownicy spłukać wodą i odparować jej zawartość do sucha. Parownicę wstawić do suszarki o temperaturze  $105 \div 110^\circ\text{C}$  na około 30 min. Po ostudzeniu zawartość parownicy zwilżyć 10 ml stężonego kwasu solnego, po 3 min dodać 30 ml gorącej wody i kilka kropli roztworu wody utlenionej. Roztwór znad osadu przesączyć przez sączek ilościowy do kolby pomiarowej pojemności 250 ml, starając się pozostawić osad w parownicy. Osad ten 3-krotnie przemyć niewielkimi porcjami gorącej wody, a następnie przenieść go cienkim

strumieniem wody na sączek. Ścianki parownicy oczyścić z resztek osadu mokrym kawałkiem sączka i dołączyć do osadu.

Parownicę i osad na sączku przemyć kilkakrotnie gorącą wodą do uzyskania objętości przesączu 150 ÷ 200 ml. Sączek z osadem przenieść do tygla uprzednio wyprażonego do stałej masy, podsuszyć, spalić i wyprażyć w temperaturze 1000°C w ciągu 1 h, ostudzić w ekcykatorze i zważyć. Prażenie i ważenie powtarzać do uzyskania stałej masy ( $m_1$ ).

Do tygla dodać 0,5 g kwasu szczawiowego, zwilżyć wodą, dodać około 15 ml kwasu fluorowodorowego i odparować do objętości około 5 ml, a następnie dodać jeszcze 5 ml kwasu fluorowodorowego i odparować prawie do sucha. Tygiel umieścić na łaźni piaskowej i ogrzewać do wysublimowania kwasu szczawiowego. Tygiel z pozostałością ogrzewać stopniowo do uzyskania temperatury 900 ÷ 1000°C, następnie ostudzić w ekcykatorze i zważyć ( $m_2$ ).

Pozostałość w tyglu stopić z 0,5 g mieszaniny węglanów z boraksem. Stop rozpuścić w gorącej wodzie, dodać roztworu kwasu solnego (1+1) do odczynu silnie kwaśnego i ogrzać do uzyskania klarownego roztworu. Ostudzić i połączyć ten roztwór z przesączem, po oddzieleniu kwasu krzemowego. Dopełnić kolbę do kreski ( $R_1$ ).

W roztworze  $R_1$  oznaczyć krzemionkę metodą kolorymetryczną.

**3.2.4.2. Oznaczanie pozostałej w roztworze zawartości krzemionki metodą kolorymetryczną.** Sporządzić krzywą wzorcową do oznaczania  $\text{SiO}_2$  metodą kolorymetryczną, w sposób następujący: do sześciu zlewek polietylenowych pojemności 100 ml, odmierzyć z biurety kolejno 0, 3, 5, 10, 20, 25 ml roztworu roboczego krzemionki i kolejno odmierzyć 45, 42, 40, 30, 25, 20 ml wody. Dodać pipetą po 5 ml roztworu kwasu solnego (1+4), 1 ml roztworu fluorku potasowego i wymieszać pręcikiem z tworzywa sztucznego. Po 15 min dodać po 10 ml roztworu molibdenianu amonowego, a po 5 min po 5 ml roztworu chlorku glinowego. Po 10 ÷ 15 min zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali  $\lambda = 410$  nm wobec ślepej próby jako odnośnika. Wykreślić krzywą zależności absorbancji od zawartości  $\text{SiO}_2$  w mg.

Do oznaczania pobrać 50 ml roztworu  $R_1$ , przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dodać kilka kropli wskaźnika i dodawać kroplami roztwór wodorotlenku sodowego do wystąpienia żółtego zabarwienia roztworu w kolbie. Po 10 min zakwaśnić roztwór kroplami kwasu solnego (1+4) do odbarwienia, następnie dodać 10 ml nadmiaru tego kwasu, dopełnić kolbę do kreski, wymieszać. Pobrać z kolby 50 ml roztworu do zlewki polietylenowej. Dodać kolejno 1 ml roztworu fluorku potasowego i pozostałe odczynniki w kolejności i ilości jak podano w opisanym wyżej postępowaniu, przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali  $\lambda = 410$  nm, wobec „ślepej próby“ jako odnośnika. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość  $\text{SiO}_2$  w roztworze.

**3.2.5. Obliczanie wyników oznaczania.** Zawartość całkowitej krzemionki ( $X_2$ ) obliczyć wg wzoru

$$X_2 = \left( \frac{m_1 - m_2}{m} + \frac{a \cdot 10}{m \cdot 1000} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

- $m$  — masa odważki badanej próbki, g,
- $m_1$  — masa tygla z krzemionką, g,
- $m_2$  — masa tygla z pozostałością po usunięciu krzemionki, g,
- $a$  — ilość krzemionki odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
- 10 — współczynnik przeliczeniowy wynikający z rozcieńczenia roztworu  $R_1$ ,
- 1000 — mnożnik przeliczeniowy mg na g.

Wyniki należy podawać uwzględniając dziesiąte części procenta, stosując zaokrąglenie liczb wg PN-70/N-02120.

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

### 3.3. Oznaczanie zawartości tlenku glinowego ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

**3.3.1. Zasada metody.** Metoda polega na określeniu ilości mianowanego roztworu EDTA, kompleksującego w roztworze buforowym jony glinowe. Ilość tę oznacza się przez odmiareczkowanie wprowadzonego w nadmiarze EDTA mianowanym roztworem soli cynkowej, wobec oranżu ksylenolowego jako wskaźnika oraz przez odmiareczkowanie EDTA związanego z glinem po przeprowadzeniu glinu w kompleks fluorkowy.

#### 3.3.2. Odczynniki i roztwory

- a) Amoniak, roztwór 25% (m/m).
- b) Fluorek sodowy, roztwór nasycony. Roztwór przechowywać w butelce polietylenowej.
- c) Kwas solny,  $d = 1,19$ , roztwór (1+1).
- d) Urotropina, roztwór 30% (m/V).
- e) Chlorek cynkowy, roztwór  $c(\text{ZnCl}_2) = 0,025$  mol/l.
- f) Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczworoctowego uwodniona, (EDTA), roztwór  $c(\text{EDTA}) = 0,025$  mol/l.
- g) Roztwór wzorcowy glinu — 1 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /ml (m/V) przygotowany następująco: 0,5229 g metalicznego glinu o zawartości Al 99,99% (m/m), rozpuścić w 30 ml kwasu solnego stężonego, rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l lub 9,3054 siarczanu glinowo-potasowego uwodnionego,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  rozpuścić w wodzie zawierającej 0,5 ml kwasu solnego stężonego i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l.
- h) Wskaźnik — oranż ksylenolowy: 0,1 g wskaźnika utrzeć dokładnie z 10 g chlorku sodowego.

**3.3.3. Przygotowanie titrantów, ustalenie współczynnika stężeń roztworów EDTA i chlorku cynkowego oraz ustalanie miana roztworu EDTA na tlenek glinowy**

- a) Chlorek cynkowy, roztwór  $c(\text{ZnCl}_2) = 0,025$  mol/l przygotowany w następujący sposób: 2,0342 g świeżo wyprażonego tlenku cynkowego rozpuścić w jak najmniejszej objętości kwasu solnego  $c(\text{HCl}) = 2$  mol/l. Roztwór zobojętnić amoniakiem do odczynu kwaśnego i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l.

b) EDTA, roztwór  $c(\text{EDTA}) = 0,025 \text{ mol/l}$  wg 3.3.2 f), przygotowany w następujący sposób: 9,332 g EDTA umieścić w zlewce, rozpuścić w wodzie ogrzewając w temperaturze nie wyższej niż  $80^\circ\text{C}$ , a następnie ostudzić. Roztwór przenieść do kolby pojemności 1 l, dopełnić do kreski i wymieszać.

c) Ustalenie współczynnika stężeń roztworów EDTA i chlorku cynkowego należy wykonać w sposób następujący: do zlewki pojemności 250 ml odmierzyć 25 ml roztworu EDTA, dodać 10 ml urotropiny, rozcieńczyć, dodać wskaźnika wg 3.3.2 h) i miareczkować roztworem chlorku cynkowego do zmiany barwy z żółtej na fioletowoczerwoną. Współczynnik stężeń roztworów ( $f$ ) obliczyć wg wzoru

$$f = \frac{V_1}{V_2} \quad (3)$$

w którym:

$V_1$  — objętość roztworu EDTA wzięta do miareczkowania, ml,

$V_2$  — objętość roztworu chlorku cynkowego zużytego do miareczkowania, ml.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną trzech równoległych oznaczeń.

d) Ustalanie miana roztworu EDTA na tlenek glinowy należy wykonać w sposób następujący: pobrać pipetą 25 ml roztworu wzorcowego glinu wg 3.3.2 g) do zlewki pojemności 250 ml, rozcieńczyć do około 50 ml. Odmierzyć z biurety 40 ml roztworu EDTA, dodawać kroplami roztworu amoniaku, do osiągnięcia pH roztworu około 1. Roztwór ogrzać prawie do wrzenia, dodać 10 ml roztworu urotropiny i utrzymywać temperaturę bliską wrzenia przez około 3 min. Następnie roztwór szybko ostudzić, dodać wskaźnika i miareczkować roztworem chlorku cynkowego do barwy fioletowoczerwonej ( $V_1$ ). Dodać 25 ml roztworu fluorku sodowego wg 3.3.2 b), ogrzać do wrzenia i utrzymywać temperaturę bliską wrzenia przez około 3 min. Szybko ostudzić. Barwa roztworu powinna być żółta. W przeciwnym razie dodać 1 lub 2 krople kwasu solnego aż do wystąpienia barwy żółtej, dodać niewielką ilość wskaźnika i miareczkować roztworem chlorku cynkowego do barwy fioletowoczerwonej ( $V_2$ ).

Miano roztworu EDTA na tlenek glinowy ( $T$ ) obliczyć w mg  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$  wg wzoru

$$T = \frac{1}{2} \left( \frac{25}{40 - V_1 \cdot f} + \frac{25}{V_2 \cdot f} \right) \quad (4)$$

w którym:

$V_1$  — objętość roztworu chlorku cynkowego zużytego na pierwsze miareczkowanie, ml,

$V_2$  — objętość roztworu chlorku cynkowego zużytego na drugie miareczkowanie, ml,

$f$  — współczynnik stężeń roztworów EDTA i chlorku cynkowego.

**3.3.4. Wykonanie oznaczania.** Z roztworu  $R_1$ , przygotowanego wg 3.2.4.1, pobrać pipetą 50 ml, przenieść do zlewki pojemności 250 ml, dodać z biurety 40 ml roztworu EDTA, doprowadzić pH do około 1, alkaliując roztwór amoniakiem (około  $4 \div 5 \text{ ml}$ ); oznacza-

nie wykonać analogicznie jak przy ustalaniu miana roztworu EDTA wg 3.3.3 d).

**3.3.5. Obliczanie wyników.** Zawartość tlenku glinowego ( $X_3$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{5 \cdot T \{ [40 - (V_1 \cdot f + 0,53 \cdot X_4 + 0,51 \cdot X_5)] + \frac{m \cdot 2 \cdot 1000}{[V_2 \cdot f - 0,51 \cdot X_5]} \}}{m \cdot 2 \cdot 1000} \cdot 100 \quad (5)$$

w którym:

$V_1$  — objętość roztworu chlorku cynkowego zużytego w pierwszym miareczkowaniu, ml,

$V_2$  — objętość roztworu chlorku cynkowego zużytego w drugim miareczkowaniu, ml,

$f$  — współczynnik stężeń roztworów EDTA i chlorku cynkowego,

$T$  — miano roztworu EDTA na tlenek glinowy, mg  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$ ,

0,53 — objętość roztworu EDTA odpowiadająca 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (m/m) w próbce badanej, ml,

0,51 — objętość roztworu EDTA odpowiadająca 1%  $\text{TiO}_2$  (m/m) w próbce badanej, ml,

$X_4$  — zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w próbce, % (m/m),

$X_5$  — zawartość  $\text{TiO}_2$  w próbce, % (m/m),

$m$  — odważka próbki, g,

40 — objętość dodanego roztworu EDTA, ml,

5 — mnożnik uwzględniający rozcieńczenie roztworu  $R_1$ ,

2 — mnożnik wynikający z uśrednienia wyników dwóch miareczkowań,

1000 — mnożnik wynikający z przeliczenia mg na g.

Wyniki należy podawać uwzględniając trzy cyfry znaczące.

**3.3.6. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń** nie powinna przekraczać 2% wyniku mniejszego.

**3.4. Oznaczanie zawartości tlenku żelazowego ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )**

**3.4.1. Oznaczanie zawartości tlenku żelazowego metodą kolorymetryczną**

**3.4.1.1. Zasada metody.** Metoda polega na redukcji obecnych w roztworze badanym jonów żelaza  $\text{Fe}^{3+}$  do jonu  $\text{Fe}^{2+}$ , wytworzeniu barwnego kompleksu z *o*-fenantroliną i pomiarze intensywności zabarwienia roztworu.

**3.4.1.2. Odczynniki i roztwory**

a) Kwas fluorowodorowy stężony  $d = 1,13 \text{ g/ml}$  40% (m/m),

b) Kwas siarkowy stężony  $d = 1,84 \text{ g/ml}$ , roztwór (1+1).

c) Kwas solny, stężony  $d = 1,18 \text{ g/ml}$ , roztwór (1+1).

d) Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10% (m/V).

e) Cytrynian sodowy, roztwór 10% (m/V).

f) *o*-fenantrolina, roztwór 0,2% (m/V) w kwasie solnym  $c(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol/l}$ .

g) Pirosiarczan potasowy.

h) Roztwór wzorcowy żelaza zawierający 0,1 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$  przygotowany następująco: 0,4911 g siarczynu żelazawo-amonowego uwodnionego rozpuścić w wodzie z dodatkiem 10 ml stężonego kwasu solnego

i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l, lub 0,6038 g siarczanu żelazowo-amonowego uwodnionego rozpuścić w wodzie z dodatkiem 10 ml stężonego kwasu solnego i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l.

i) Roztwór wzorcowy żelaza roboczy — 0,01 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /ml przygotowany następująco: 25 ml roztworu wzorcowego żelaza rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 250 ml.

#### 3.4.1.3. Aparatura. Spektrofotometr.

**3.4.1.4. Wykonanie oznaczania.** Sporządzić krzywą wzorcową do oznaczania żelaza w sposób następujący: do kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć biuretą od 5 do 40 ml roztworu wzorcowego roboczego żelaza, uzupełnić roztwór do objętości około 50 ml. Do każdej kolby dodać 3 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i roztworu cytrynianu sodowego do pH 3 — 4 (sprawdzić papierkiem wskaźnikowym). Po upływie 2 min dodać 5 ml roztworu *o*-fenantroliny uzupełnić roztwór wodą do kreski, wymieszać. Po upływie 2 h zmierzyć absorbancję roztworów przy długości fali 512 nm wobec „ślepej próby“ jako odnośnika. Wykreślić krzywą zależności absorbancji od zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w roztworze w mg.

Przygotować roztwór do oznaczania zawartości żelaza w próbce badanej w sposób następujący: w parownicy platynowej odważyć 0,5 próbki przygotowanej wg 2.2, zwilżyć próbkę 4 ml roztworu kwasu siarkowego, dodać około 20 ml kwasu fluorowodorowego i odparować na łaźni wodnej do objętości około 5 ml. W czasie odparowywania, kilkakrotnie wymieszać zawartość parownicy. Ponownie dodać około 5 ml kwasu fluorowodorowego, spłukać ścianki parownicy cienkim strumieniem wody i odparować na łaźni wodnej, a następnie na łaźni piaskowej prawie do sucha. Nie prażyć. Po ostudzeniu dodać do parownicy 10 ml roztworu kwasu solnego, ogrzać pod szkiełkiem zegarkowym prawie do wrzenia, przenieść zawartość parownicy gorącą wodą do zlewki pojemności 100 ml, ogrzać do wrzenia. Przesączyć przez sącdek ilościowy gęsty do kolby pomiarowej pojemności 100 ml. Przemyć sącdek gorącą wodą. Roztwór w kolbie po ostudzeniu dopełnić wodą do kreski, wymieszać ( $R_2$ ). Sącdek z zawartością wysuszyć i spalić w parownicy, w której prowadzono rozkład. Pozostałość stopić z 0,5 g pirosiarczanu potasowego. Do parownicy dodać około 10 ml gorącej wody i zakwasić kwasem solnym. Po ostudzeniu przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać ( $R_3$ ).

W zależności od spodziewanej zawartości tlenku żelazowego w badanej próbce pobrać pipetą równe, odpowiednie objętości roztworów  $R_2$  i  $R_3$  i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml. Dodać kolejno 3 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i pozostałe odczynniki w kolejności jak opisano wyżej przy przygotowaniu roztworów do sporządzania krzywej wzorcowej. Po upływie co najmniej 2 h, a najlepiej następnego dnia zmierzyć absorbancję roztworu przy

długości fali  $\lambda = 512$  nm wobec „ślepej próby“ jako odnośnika.

Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w roztworze.

**3.4.1.5. Obliczanie wyników oznaczania.** Zawartość tlenku żelazowego ( $X_4$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{a \cdot V_1}{m \cdot V_2 \cdot 1000} \cdot 100 \quad (6)$$

w którym:

$a$  — ilość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

$V_1$  — suma objętości roztworów  $R_2$  i  $R_3$ , ml,

$V_2$  — suma objętości roztworów  $R_2$  i  $R_3$  pobranych do oznaczania, ml,

$m$  — masa odważki badanej próbki, g,

1000 — mnożnik przeliczeniowy mg na g.

Wynik należy podawać uwzględniając 2 cyfry znaczące.

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

#### 3.4.2. Oznaczanie zawartości tlenku żelazowego metodą miareczkową

**3.4.2.1. Zasada metody.** Metoda polega na określeniu ilości mianowanego roztworu EDTA niezbędnej do związania obecnych w roztworze badanym jonów żelazowych przez miareczkowanie wobec kwasu sulfosalicylowego jako wskaźnika.

##### 3.4.2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas sulfosalicylowy.

b) Octan amonowy, roztwór 25% (m/V).

c) Roztwór wzorcowy żelaza — 1 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /ml: 6,038 g siarczanu żelazowo-amonowego uwodnionego  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  rozpuścić w wodzie z dodatkiem 10 ml kwasu solnego stężonego i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l.

d) EDTA, roztwór  $c(\text{EDTA}) = 0,010$  mol/l: 3,733 g EDTA rozpuścić w gorącej wodzie, po ostudzeniu rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l.

Miano tego roztworu na tlenek żelazowy ustalić w sposób następujący: do kolby stożkowej odmierzyć 20 ml roztworu wzorcowego żelaza, rozcieńczyć wodą do objętości około 100 ml, dodać około 0,3 g kwasu sulfosalicylowego i mieszając dodawać kroplami roztwór octanu amonowego do pojawienia się fioletowej barwy (pH około 2). Miareczkować roztworem EDTA do wystąpienia trwałej barwy żółtej nie zmieniającej się po dodaniu 2 kropli roztworu octanu amonowego. Pod koniec miareczkować powoli, odczekując kilka sekund po dodaniu każdej kropli roztworu EDTA. Miano roztworu EDTA względem żelaza,  $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ , wyrażone w gramach  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na mililitr, obliczyć wg wzoru

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot V_1}{V_2} \quad (7)$$

w którym:

$\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  — stężenie masowe żelaza w roztworze wzorcowym wyrażone w gramach  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na mililitr,

$V_1$  — objętość roztworu wzorcowego żelaza pobranego do miareczkowania, ml,

$V_2$  — objętość nastawianego roztworu EDTA użytego do miareczkowania, ml.

W celu oznaczania zawartości tlenku żelazowego w próbce badanej należy z roztworu  $R_1$  przygotowanego wg 3.2.4.1 pobrać pipetą 50 ml lub z roztworów  $R_2$  i  $R_3$  przygotowanych wg 3.4.1.4 po 50 ml, przenieść do kolby stożkowej, rozcieńczyć wodą do około 100 ml i zmiareczkować roztwór w sposób jak opisano w 3.4.2.2 d).

**3.4.2.3. Obliczanie wyników oznaczania.** Zawartość tlenku żelazowego ( $X_4$ ) obliczyć w procentach według wzoru

$$X_4 = \frac{V \cdot T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot n}{m} \cdot 100 \quad (8)$$

w którym:

$m$  — masa próbki, g,

$V$  — objętość roztworu EDTA użytego do miareczkowania, ml,

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  — miano roztworu EDTA nastawione na wzorcowy roztwór żelaza wg 3.4.2.2 d), g/ml,

$n$  — mnożnik uwzględniający rozcieńczenie roztworu  $R_1$  lub  $R_2 + R_3$ .

Wyniki należy podać uwzględniając trzy cyfry znaczące.

**3.4.2.4. Dopuszczalna różnica między wynikami** dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 3% wyniku mniejszego.

**3.4.3. Oznaczanie zawartości tlenku żelazowego metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS)**

**3.4.3.1. Zasada metody.** Zasadą metody jest pomiar absorpcji widma charakterystycznego dla żelaza, emitowanego z lampy z katodą wnątkową przez wzbudzone atomy żelaza pochodzące z badanej próbki.

**3.4.3.2. Odczynniki, roztwory i gazy**

a) Kwas solny, roztwór  $c(\text{HCl}) = 0,6$  mol/l.

b) Roztwór wzorcowy żelaza — 1 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /ml.

c) Roztwory porównawcze o stężeniach odpowiadających zakresowi prostoliniowości krzywej wzorcowej do oznaczania żelaza, przygotowane bezpośrednio przed użyciem, z roztworu wzorcowego żelaza przez rozcieńczenie roztworem kwasu solnego  $c(\text{HCl}) = 0,6$  mol/l.

d) Acetylen.

e) Powietrze z butli lub sprężarki.

**3.4.3.3. Aparatura**

a) Spektrometr absorpcji atomowej z wyposażeniem.

b) Palnik szczelinowy do pracy z mieszaniną gazów acetylen/powietrze.

c) Lampa z katodą wnątkową do oznaczania żelaza.

**3.4.3.4. Wykonanie oznaczania.** W zależności od spodziewanej zawartości tlenku żelazowego w próbce badanej, pobrać odpowiednie równe objętości roztworów  $R_2$  i  $R_3$  przygotowanych wg 3.4.1.4 tak, aby zawartość żelaza w roztworze badanym znajdowała się w zakresie prostoliniowości wykresu krzywej wzorcowej, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dopełnić do kreski roztworem kwasu solnego. W razie

potrzeby roztwór tak przygotowany rozcieńczyć powtórnie roztworem kwasu solnego.

Przygotować aparat do oznaczania żelaza według wskazań instrukcji obsługi. Zmierzyć absorbancję roztworu badanego oraz dwóch roztworów porównawczych o stężeniu żelaza bliskich stężeniu żelaza w roztworze badanym, przy długości fali  $\lambda = 248,5$  nm, wobec „ślepej próby“ jako odnośnika. Każdy pomiar absorbancji wykonać trzykrotnie, za wynik przyjąć wartość średnią arytmetyczną. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w roztworze.

**3.4.3.5. Obliczanie wyników oznaczania.** Zawartość tlenku żelazowego ( $X_4$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{a \cdot n}{m \cdot 1000} \cdot 100 \quad (9)$$

w którym:

$a$  — ilość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

$m$  — masa odważki badanej próbki, g,

$n$  — mnożnik uwzględniający rozcieńczenie roztworów  $R_2$  i  $R_3$ ,

1000 — mnożnik przeliczeniowy mg na g.

Wyniki należy podawać uwzględniając 2 cyfry znaczące przy zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do 1% oraz 3 cyfry znaczące przy zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powyżej 1%.

**3.4.3.6. Dopuszczalna różnica między wynikami** dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać:

przy zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do 0,5% — 10% wyniku mniejszego,

przy zawartości od 0,5% do 2% — 5% wyniku mniejszego,

przy zawartości powyżej 2% — 3% wyniku mniejszego.

**3.5. Oznaczanie zawartości tlenku tytanowego ( $\text{TiO}_2$ )**

**3.5.1. Oznaczanie zawartości tlenku tytanowego metodą kolorymetryczną z kwasem 2,7-dwuchlorochromotropowym**

**3.5.1.1. Zasada metody.** Polega na pomiarze intensywności zabarwienia roztworu związku kompleksowego tytanu z kwasem 2,7-dwuchlorochromotropowym.

**3.5.1.2. Odczynniki i roztwory.**

a) Kwas askorbinowy, roztwór 2% (m/V).

b) Kwas 2,7-dwuchlorochromotropowy, roztwór 2% (m/V), przygotowany w sposób następujący: 1 g soli sodowej kwasu 2,7-dwuchlorochromotropowego rozpuścić w wodzie z dodatkiem 20 ml roztworu kwasu askorbinowego 2% (m/V) i dopełnić do objętości 50 ml. Przechowywać w ciemnej butelce nie dłużej niż tydzień. Roztwór zabarwiony na brunatno nie może być używany.

c) Octan sodowy, roztwór 15% (m/V).

d) Roztwór wzorcowy tytanu zawierający 1 ml  $\text{TiO}_2$ /ml, przygotowany w sposób następujący: 0,5000 g  $\text{TiO}_2$  zmielonego i wyprażonego w temperaturze  $900 \div 1000^\circ\text{C}$  umieścić w parownicy platynowej, rozpuścić w mieszaninie 10 ml kwasu siarkowego stężonego i 5 ml kwasu fluorowodorowego 40% (m/m) przez ogrzewanie na łaźni piaskowej do dymów  $\text{SO}_3$ . Po ostudzeniu roztwór rozcieńczyć roztworem kwasu

siarkowego (1+4) w kolbie pomiarowej do objętości 500 ml lub przytotać roztwór wzorcowy zawierający w 1 ml 0,1 mg  $\text{TiO}_2$  wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.68 biorąc odważkę 0,3230 g  $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

e) Roztwór wzorcowy tytanu roboczy zawierający 0,01 mg  $\text{TiO}_2/\text{ml}$ , przygotowany w sposób następujący: 25 ml roztworu wzorcowego tytanu rozcieńczyć w kolbie pomiarowej roztworem kwasu siarkowego  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$  do objętości 250 ml. Następnie roztwór rozcieńczyć dziesięciokrotnie w ten sam sposób. Roztwór przygotować bezpośrednio przed użyciem.

### 3.5.1.3. Aparatura. Spektrofotometr.

3.5.1.4. Wykonanie oznaczania. Sporządzić krzywą wzorcową do oznaczania tytanu w sposób następujący: do kolb pomiarowych pojemności 50 ml odmierzyć biuretą od 2 do 20 ml roztworu wzorcowego roboczego tytanu, dodać po 2,5 ml roztworu kwasu askorbinowego, uzupełnić wodą do objętości około 25 ml, wymieszać. Po 2 min dodać po 2,5 ml roztworu kwasu 2,7-dwuchlorochromotropowego, następnie pipetą z podziałką dodawać roztwór octanu sodowego mieszając zawartość kolby do pierwszej zmiany barwy z czerwono-fioletowej na żółtopomarańczową, następnie dodać 2 ml roztworu octanu sodowego. Dopełnić kolbę do kreski, wymieszać. Po 10 min zmierzyć absorbancję roztworów przy długości fali  $\lambda = 425 \text{ nm}$ , wobec ślepej próby jako odnośnika. Wykreślić krzywą zależności absorbancji od zawartości  $\text{TiO}_2$  w roztworze w mg.

W zależności od spodziewanej zawartości tlenku tytanowego w badanej próbce pobrać pipetą równe, odpowiednie objętości roztworów  $R_2$  i  $R_3$  (wg 3.4.1.4), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 ml. Dodać kolejno 2,5 ml roztworu kwasu askorbinowego i pozostałe odczynniki w kolejności i w sposób opisany powyżej przy przygotowaniu roztworów do sporządzania krzywej wzorcowej. Absorbancję roztworu zmierzyć wobec ślepej próby jako odnośnika. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość  $\text{TiO}_2$  w roztworze.

3.5.1.5. Obliczanie wyników oznaczania. Zawartość tlenku tytanowego ( $X_5$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{a \cdot V_1}{m \cdot V_2 \cdot 1000} \cdot 100 \quad (10)$$

w którym:

$a$  — ilość  $\text{TiO}_2$  odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

$V_1$  — suma objętości roztworów  $R_2$  i  $R_3$ , ml,

$V_2$  — suma objętości roztworów  $R_2$  i  $R_3$  pobranych do oznaczania, ml,

$m$  — masa odważki badanej próbki,

1000 — mnożnik przeliczeniowy mg na g.

Wyniki analizy podawać uwzględniając 2 cyfry znaczące.

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

3.5.2. Oznaczanie zawartości tlenku tytanowego metodą kolorymetryczną z tironem

3.5.2.1. Zasada metody. Metoda polega na pomiarze intensywności zabarwienia roztworu związku tytanu z tironem.

### 3.5.2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas askorbinowy wg 3.5.1.2 a).

b) Octan sodowy, roztwór 25% (m/V).

c) Tiron, roztwór 5% (m/V).

d) Bufor octanowy o  $\text{pH} = 4,7 \div 4$  g octanu amonowego i 15 ml kwasu octowego lodowatego przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 l i dopełnić do kreski.

e) Roztwór wzorcowy tytanu zawierający 1 mg  $\text{TiO}_2/\text{ml}$  (wg 3.5.1.2 d).

f) Roztwór wzorcowy tytanu roboczy zawierający 0,01 mg  $\text{TiO}_2/\text{ml}$  (wg 3.5.1.2 c).

### 3.5.2.3. Aparatura

a) Spektrofotometr.

b) Pehametr.

3.5.2.4. Wykonanie oznaczania. Sporządzić krzywą wzorcową do oznaczania tytanu w sposób następujący: do zlewek pojemności 100 ml odmierzyć biuretą od 2 do 40 ml roztworu wzorcowego roboczego tytanu. Dodać po 10 ml roztworu kwasu askorbinowego, uzupełnić roztwory w zlewkach do objętości około 40 ml. Ogrzać do temperatury  $50^\circ\text{C}$ . Po ostudzeniu dodać po 5 ml roztworu tironu i po 50 ml buforu octanowego. Sprawdzić, czy  $\text{pH} = 4,7$ , przelać roztwory do kolb pomiarowych pojemności 100 ml, dopełnić do kreski. Po 1 h zmierzyć absorbancję przy długości fali  $\lambda = 410 \text{ nm}$  wobec ślepej próby jako odnośnika. Wykreślić krzywą zależności absorbancji od zawartości  $\text{TiO}_2$  w roztworze w mg.

W zależności od spodziewanej zawartości tlenku tytanowego w próbce badanej pobrać pipetą równe, odpowiednie objętości roztworów  $R_2$  i  $R_3$  przygotowanych wg 3.4.1.4, przenieść do zlewki pojemności 100 ml. Dodać 10 ml kwasu askorbinowego i postępować dalej w sposób wyżej opisany jak przy przygotowaniu roztworów do sporządzania, krzywej wzorcowej. Absorbancję roztworu zmierzyć wobec ślepej próby jako odnośnika. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość  $\text{TiO}_2$  w roztworze.

3.5.2.5. Obliczanie wyników oznaczania. Twardość tlenku tytanowego ( $X_5$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{a \cdot V_1}{m \cdot V_2 \cdot 1000} \cdot 100 \quad (11)$$

w którym:

$a$  — ilość  $\text{TiO}_2$  odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

$V_1$  — suma objętości roztworów  $R_2$  i  $R_3$ , ml,

$V_2$  — suma objętości roztworów  $R_2$  i  $R_3$  pobranych do oznaczania, ml,

$m$  — masa odważki badanej próbki, g,

1000 — mnożnik przeliczeniowy mg na g.

Wynik należy podawać uwzględniając 2 cyfry znaczące.

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



### 3.5.3. Oznaczanie zawartości tlenku tytanowego metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS)

**3.5.3.1. Zasada metody.** Zasadą metody jest pomiar absorpcji widma charakterystycznego dla tytanu, emitowanego z lampy z katodą wnątkową przez atomy tytanu pochodzące z próbki badanej.

#### 3.5.3.2. Odczynniki, roztwory i gazy

- Kwas solny  $c(\text{HCl}) = 0,6 \text{ mol/l}$ ,
- Roztwór wzorcowy tytanu zawierający 1 mg  $\text{TiO}_2/\text{ml}$  (wg 3.5.1.2 d).
- Roztwory porównawcze o stężeniach odpowiadających zakresowi prostoliniowości krzywej wzorcowej do oznaczania tytanu, przygotowane bezpośrednio przed użyciem z roztworu wzorcowego tytanu przez rozcieńczenie roztworem kwasu solnego  $c(\text{HCl}) = 0,6 \text{ mol/l}$ .
- Acetylen.
- Powietrze z butli lub sprężarki.
- Roztwór matrycy zawierający w 1 ml 50 mg  $\text{NaCl}$ , 10 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 1 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , przygotowany w następujący sposób: 50 g chlorku sodowego rozpuścić w 200 ml wody, 5,3 g glinu rozpuścić w 30 ml roztworu kwasu solnego  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$ , lub 3 g siarczanu potasowo-glinowego uwodnionego rozpuścić w wodzie z dodatkiem 10 ml kwasu solnego stężonego, 5 g siarczanu amonowo-żelazowego uwodnionego rozpuścić w wodzie z dodatkiem 10 ml kwasu solnego stężonego. Te trzy roztwory połączyć i przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 l, dopełnić do kreski.
- Podtlenek azotu.

#### 3.5.3.3. Aparatura

- Spektrometr absorpcji atomowej z wyposażeniem.
- Palnik szczelinowy do praty z mieszaniną gazów acetylen-podtlenek azotu.
- Lampa z katodą wnątkową do oznaczania tytanu.

**3.5.3.4. Wykonanie oznaczania.** Do kolby pomiarowej pojemności 100 ml pobrać po 20 ml (lub inną ilość, w zależności od spodziewanej zawartości tlenku tytanowego w próbce) roztworu  $R_2$  i  $R_3$  przygotowanych wg 3.4.1.4. Dodać 10 ml roztworu matrycy i dopełnić do kreski roztworem kwasu solnego. Przygotować aparat do oznaczania tytanu według wskazań w instrukcji obsługi. Zmierzyć absorbancję roztworu badanego przy długości fali  $\lambda = 365,1 \text{ nm}$  wobec ślepej próby jako odnośnika. Każdy pomiar absorbancji wykonać trzykrotnie, za wynik przyjąć średnią arytmetyczną.

**3.5.3.5. Obliczanie wyników oznaczania.** Zawartość tlenku tytanowego ( $X_5$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{a \cdot n}{m \cdot 1000} \cdot 100 \quad (12)$$

w którym:

- $a$  — ilość  $\text{TiO}_2$  odczytana z krzywej wzorcowej, mg,  
 $m$  — masa odważki próbki, g,

$n$  — mnożnik uwzględniający rozcieńczenie roztworów  $R_2$  i  $R_3$ ,

1000 — mnożnik przeliczeniowy mg na g.

Wynik należy podawać uwzględniając 2 cyfry znaczące przy zawartości  $\text{TiO}_2$  do 1% oraz 3 cyfry znaczące przy zawartości  $\text{TiO}_2$  powyżej 1%.

**3.5.3.6. Dopuszczalna różnica między wynikami** dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 5% wyniku mniejszego.

### 3.6. Oznaczanie zawartości tlenku wapniowego (CaO)

#### 3.6.1. Oznaczanie zawartości tlenku wapniowego metodą miareczkową

**3.6.1.1. Zasada metody.** Metoda polega na określeniu ilości mianowanego roztworu EDTA niezbędnej do związania jonów wapniowych w roztworze badanym, przez miareczkowanie w obecności kalcesu jako wskaźnika.

#### 3.6.1.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny  $d = 1,19 \text{ g/ml}$ , roztwór (1+1).
- Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10% (m/V).
- Trójetanoloamina, roztwór 10% (m/V).
- Urotropina, roztwór 30% (m/V).
- Wodorotlenek potasowy, roztwór 20% (m/V).
- Roztwór wzorcowy wapnia zawierający 0,5000 mg  $\text{CaO/ml}$  przygotowany w następujący sposób: 0,8924 g węglanu wapniowego ( $\text{CaCO}_3$ ), wysuszonego w temperaturze  $105 \div 110^\circ\text{C}$  rozpuścić w wodzie z dodatkiem 20 ml roztworu kwasu solnego (1+1). Wygotować do usunięcia  $\text{CO}_2$ , przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 l, dopełnić do kreski i wymieszać.
- EDTA, roztwór  $c(\text{EDTA}) = 0,010 \text{ mol/l}$  (wg 3.4.2.2 d).

Miano roztworu ustalić na tlenek wapniowy w sposób następujący: do kolby stożkowej pojemności 300 ml pobrać 25 ml roztworu wzorcowego wapnia, dodać 5 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 5 ml roztworu trójetanoloaminy, rozcieńczyć do objętości około 150 ml. Dodać 20 ml roztworu wodorotlenku potasowego, wymieszać, dodać wskaźnika (wg 3.6.1.2 h) i miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy na niebieską.

Miano roztworu EDTA względem wapnia wyrażone w gramach  $\text{CaO}$  na mililitr obliczyć wg wzoru

$$T_{\text{CaO}} = \frac{\rho_{\text{CaO}} \cdot V_1}{V_2} \quad (13)$$

w którym:

$\rho_{\text{CaO}}$  — stężenie masowe wapnia w roztworze wzorcowym wyrażone w gramach  $\text{CaO}$  na mililitr,

$V_1$  — objętość roztworu wzorcowego wapnia pobranego do miareczkowania, ml,

$V_2$  — objętość nastawianego roztworu EDTA użytego do miareczkowania, ml.

h) Kalces: 0,1 g kalcesu utrzeć dokładnie z 100 g chlorku sodowego.

**3.6.1.3. Wykonanie oznaczania.** Pobrać pipetą 100 ml roztworu  $R_1$  wg 3.2.4.1, przenieść do zlewki pojem-

ności 250 ml, ogrzać do wrzenia. Dodawać kroplami, mieszając, roztwór wodorotlenku potasowego do wystąpienia pierwszego zmętnienia, następnie dodać 2 krople roztworu kwasu solnego. Dodać 10 ml roztworu urotropiny, pozostawić do opadnięcia osadu. Przesączyć przez sączek ilościowy średniej gęstości, zbierając przesącz do kolby stożkowej lub, w przypadku przewidywanego oznaczania magnezu, do kolby pomiarowej pojemności 200 ml ( $R_4$ ). Do przesączu tego lub jego części (100 ml roztworu  $R_4$ ) dodać 5 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 5 ml roztworu trójetanoloaminy, wymieszać i po 5 min dodać 20 ml roztworu wodorotlenku potasowego, dodać kalcesu i miareczkować dość szybko roztworem EDTA do zmiany barwy na niebieską.

**3.6.1.4. Obliczanie wyników.** Zawartość tlenu wapniowego ( $X_6$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_6 = \frac{V \cdot T_{\text{CaO}} \cdot n}{m} \cdot 100 \quad (14)$$

w którym:

$V$  — objętość roztworu EDTA zużytego do miareczkowania, ml.

$T_{\text{CaO}}$  — miano roztworu EDTA względem wapnia (wg 3.6.1.2 g) g/ml,

$m$  — masa odważki próbki, g,

$n$  — mnożnik uwzględniający rozcieńczenie.

Wyniki należy podawać uwzględniając 2 cyfry przy zawartości CaO poniżej 2% i 3 cyfry znaczące przy zawartości CaO powyżej 2%.

**3.6.1.5. Dopuszczalna różnica między wynikami** dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać:

— przy zawartości CaO do 2% — 10% wyniku mniejszego,

— przy zawartości CaO powyżej 2% — 5% wyniku mniejszego.

**3.6.2. Oznaczanie zawartości tlenu wapniowego metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS)**

**3.6.2.1. Zasada metody.** Zasadą metody jest pomiar absorpcji widma charakterystycznego dla wapnia, emitowanego z lampy z katodą wnątkową, przez atomy wapnia pochodzące z próbki badanej.

**3.6.2.2. Odczynniki, roztwory i gazy**

a) Kwas solny, roztwór  $c(\text{HCl}) = 0,6$  mol/l.

b) Bufor lantanowy: 50 g tlenu lantanowego  $\text{La}_2\text{O}_3$  rozpuścić w 100 ml roztworu HCl (1+1) i rozcieńczyć do 1 lub 111,05 g chlorku lantanowego  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  rozpuścić w wodzie i rozcieńczyć do 1 l.

c) Roztwór wzorcowy wapnia zawierający 0,5 mg CaO/ml (wg 3.6.1.2 f),

d) Roztwory porównawcze o stężeniach odpowiadających wapniowi w zakresie prostoliniowości krzywej wzorcowej do oznaczania wapnia, przygotowane bezpośrednio przed użyciem z roztworu wzorcowego wapnia, przez rozcieńczenie roztworem kwasu solnego  $c(\text{HCl}) = 0,6$  mol/l.

e) Acetylen.

f) Podtlenek azotu.

g) Powietrze z butli lub sprężarki.

**3.6.2.3. Aparatura**

a) Spektrometr absorpcji atomowej z wyposażeniem.

b) Palnik szczelinowy przystosowany do pracy z mieszaniną gazów acetylen-podtlenek azotu lub acetylen-powietrze.

c) Lampa z katodą wnątkową do oznaczania wapnia.

**3.6.2.4. Wykonanie oznaczania.** Pobrać pipetą odpowiednią (w zależności od spodziewanej zawartości tlenu wapniowego w próbce) ilość roztworu  $R_2$  wg 3.4.1.4, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 10 ml buforu lantanowego, dopełnić do kreski roztworem kwasu solnego. Przygotować aparat do oznaczania wapnia według wskazań w instrukcji obsługi. Zmierzyć absorbcję roztworu oraz absorbcję dwóch roztworów porównawczych o stężeniach wapnia bliskich stężeniu wapnia w roztworze badanym. Pomiar wykonywać wobec ślepej próby jako odnośnika. Każdy pomiar absorbcji wykonać trzykrotnie, za wynik przyjąć średnią arytmetyczną. Zawartość CaO w roztworze odczytać z krzywej wzorcowej.

**3.6.2.5. Obliczanie wyników.** Zawartość tlenu wapniowego ( $X_6$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_6 = \frac{a \cdot n}{m \cdot 1000} \cdot 100 \quad (15)$$

w którym:

$a$  — ilość CaO odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

$m$  — masa odważki próbki, g,

$n$  — mnożnik uwzględniający rozcieńczenie roztworu  $R_2$ ,

1000 — mnożnik przeliczeniowy mg na g.

Wynik należy podawać uwzględniając 2 cyfry znaczące przy zawartości CaO do 1% oraz 3 cyfry znaczące przy zawartości CaO powyżej 1%.

**3.6.2.6. Dopuszczalna różnica między wynikami** dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać przy zawartości CaO do 0,1% wyniku mniejszego, przy zawartości CaO powyżej 0,5% — 5% wyniku mniejszego.

**3.7. Oznaczanie zawartości tlenu magnezowego MgO**

**3.7.1. Oznaczanie zawartości tlenu magnezowego metodą miareczkową**

**3.7.1.1. Zasada metody.** Metoda polega na określeniu ilości mianowanego roztworu EDTA, niezbędnej do związania obecnych w roztworze badanym jonów magnezowych przez miareczkowanie w obecności czerni eriochromowej T jako wskaźnika.

**3.7.1.2. Odczynniki i roztwory**

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

b) Trójetanoloamina, roztwór 10% (m/V).

c) Bufor amonowy przygotowany w następujący sposób: 67,5 g chlorku amonowego rozpuścić w wodzie, dodać 570 ml amoniaku 25% (m/m), dopełnić do objętości 1 l.

d) Roztwór wzorcowy magnezu zawierający 0,5 mg MgO/ml przygotowany w następujący sposób: 0,3016 g magnezu rozpuścić w 20 ml roztworu kwasu

solnego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 l, dopełnić do kreski i wymieszać.

e) EDTA, roztwór  $c(\text{EDTA}) = 0,010 \text{ mol/l}$  (wg 2.4.2.2 d). Miano roztworu na tlenek magnezowy ustalić w sposób następujący: do kolby stożkowej pojemności 300 ml odmierzyć pipetą 20 ml roztworu wzorcowego magnezu, dodać 5 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 5 ml roztworu trójetanoloaminy, rozcieńczyć do objętości około 100 ml. Dodać 10 ml buforu amonowego, wymieszać, dodać czerni eriochromowej T i miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy na niebieską. Miano roztworu EDTA względem magnezu  $T_{\text{MgO}}$ , wyrażone w gramach MgO na mililitr obliczyć wg wzoru

$$T_{\text{MgO}} = \frac{\rho_{\text{MgO}} \cdot V_1}{V_2} \quad (16)$$

w którym:

$\rho_{\text{MgO}}$  — stężenie masowe magnezu w roztworze wzorcowym wyrażone w gramach MgO na mililitr,

$V_1$  — objętość roztworu wzorcowego magnezu pobranego do miareczkowania ml,

$V_2$  — objętość nastawianego roztworu EDTA zużytego do miareczkowania, ml.

f) Czerń eriochromowa T: 0,1 g czerni eriochromowej T utrzyć dokładnie z 10 g chlorku sodowego.

**3.7.1.3. Wykonanie oznaczania.** Pozostałą po oznaczeniu wapnia część roztworu  $R_4$  wg 3.6.1.3, przenieść do kolby stożkowej pojemności 300 ml, dodać 5 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i dalej postępować jak opisano w 3.7.1.2 e).

**3.7.1.4. Obliczanie wyników.** Zawartość tlenku magnezowego ( $X_7$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_7 = \frac{V \cdot T_{\text{MgO}} \cdot n}{m} \cdot 100 \quad (17)$$

w którym:

$V$  — objętość roztworu EDTA zużytego do miareczkowania, ml.

$T_{\text{MgO}}$  — miano roztworu EDTA nastawione na tlenek magnezowy wg 3.7.1.2 e), g/ml,

$m$  — masa odważki próbki, g,

$n$  — mnożnik uwzględniający rozcieńczenie.

Wyniki należy podawać uwzględniając 2 cyfry znaczące przy zawartości MgO poniżej 1% i 3 cyfry znaczące przy zawartości MgO powyżej 1%.

**3.7.1.5. Dopuszczalna różnica między wynikami** dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać:

— przy zawartości do 1% — 10% wyniku mniejszego,

— przy zawartości powyżej 1% — 5% wyniku mniejszego.

**3.7.2. Oznaczanie zawartości tlenku magnezowego metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS)**

**3.7.2.1. Zasada metody.** Zasadą metody jest pomiar absorpcji widma charakterystycznego dla magnezu,

emitowanego z lampy z katodą wnątkową przez atomy magnezu pochodzące z próbki badanej.

**3.7.2.2. Odczynniki, roztwory i gazy**

a) Kwas solny, roztwór  $c(\text{HCl}) = 0,6 \text{ mol/l}$ .

b) Bufor lantanowy wg 3.6.2.2 b).

c) Roztwór wzorcowy magnezu zawierający 0,5 mg MgO/ml wg 3.7.1.2 d).

d) Roztwory porównawcze o stężeniach magnezu odpowiadających zakresowi prostoliniowości krzywej wzorcowej do oznaczania magnezu, przygotowane bezpośrednio przed użyciem z roztworu wzorcowego magnezu przez rozcieńczenie roztworem kwasu solnego  $c(\text{HCl}) = 0,6 \text{ mol/l}$ .

e) Acetylen.

f) Powietrze z butli lub sprężarki.

**3.7.2.3. Aparatura**

a) Spektrometr absorpcji atomowej z wyposażeniem.

b) Palnik szczelinowy do pracy z mieszaniną gazów acetylen-powietrze.

c) Lampa z katodą wnątkową do oznaczania magnezu.

**3.7.2.4. Wykonanie oznaczania.** Pobrać pipetą odpowiednią (w zależności od spodziewanej zawartości tlenku magnezowego w próbce) ilość roztworu  $R_2$  wg 3.4.1.4, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 10 ml buforu lantanowego, dopełnić do kreski roztworem kwasu solnego. Przygotować aparat do oznaczania magnezu według wskazań w instrukcji obsługi. Zmierzyć absorbancję roztworu oraz absorbancję dwóch roztworów porównawczych o stężeniach magnezu bliskich stężeniu magnezu w roztworze badanym. Pomiar wykonywać wobec ślepej próby jako odnośnika. Każdy pomiar absorbancji wykonać trzykrotnie, za wynik przyjąć średnią arytmetyczną. Zawartość MgO w roztworze odczytać z krzywej wzorcowej.

**3.7.2.5. Obliczanie wyników.** Zawartość tlenku magnezowego ( $X_7$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_7 = \frac{a \cdot n}{m \cdot 1000} \cdot 100 \quad (18)$$

w którym:

$a$  — ilość MgO odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

$m$  — masa odważki próbki, g,

$n$  — mnożnik uwzględniający rozcieńczenie,

1000 — mnożnik przeliczeniowy mg na g.

Wynik należy podawać uwzględniając dwie cyfry znaczące przy zawartości MgO poniżej 1% oraz 3 cyfry znaczące przy zawartości MgO powyżej 1%.

**3.7.2.6. Dopuszczalna różnica między wynikami** dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać:

— przy zawartości MgO poniżej 0,5% — 10% wyniku mniejszego,

— przy zawartości MgO powyżej 0,5% — 5% wyniku mniejszego.

**3.8. Oznaczanie zawartości tlenku manganowego (MnO)**

**3.8.1. Oznaczanie zawartości tlenku manganowego metodą kolorymetryczną z formaldoksymem**

**3.8.1.1. Zasada metody.** Metoda polega na pomiarze intensywności zabarwienia związku manganu z formaldoxymem.

**3.8.1.2. Odczynniki i roztwory**

- a) Cyjanek potasowy, (trucizna!).
- b) Kwas askorbinowy, roztwór 1% (m/V) świeżo przygotowany.
- c) Kwas solny,  $d = 1,19$  g/ml, roztwór (1+3).
- d) Winian amonowy, roztwór 20% (m/V).
- e) Wodorotlenek sodowy, roztwór 10% (m/V).
- f) Tlenek cynkowy, zawiesina 10% (m/V).
- g) Bufor amonowy wg 3.7.1.2 c).
- h) Roztwór wzorcowy manganu zawierający 1 mg MnO/ml, przygotowany w następujący sposób: 2,1284 g siarczanu manganawego bezwodnego rozpuścić w wodzie z dodatkiem 2 ml kwasu siarkowego stężonego, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 l i dopełnić do kreski. Bezwodny siarczan manganawy otrzymuje się przez wyprażenie w temperaturze 400°C preparatu uwodnionego ( $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).
- i) Roztwór wzorcowy manganu roboczy zawierający 0,02 mg MgO/ml otrzymuje się przez rozcieńczenie roztworu wzorcowego.
- j) Formaldoxym: zmieszać 8 ml formaldehydu roztworu 3% (m/m), z roztworem zawierającym 8 g chlorowodoru hydroksyloaminy, rozcieńczyć do 100 ml. Roztwór jest trwały.

**3.8.1.3. Aparatura** — spektrofotometr.

**3.8.1.4. Wykonanie oznaczania.** Sporządzić krzywą wzorcową do oznaczania manganu w sposób następujący: do kolb pomiarowych pojemności 50 ml odmierzyć biuretą od 1 do 10 ml roztworu wzorcowego roboczego manganu. Dodać po 2 ml roztworu kwasu solnego, 2 ml roztworu kwasu askorbinowego, 2,5 ml roztworu winianu amonowego i kilka kryształków cyjanu potasowego. Dodać po 2 ml roztworu formaldoxymu i 5 ml buforu amonowego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Po upływie 10 min zmierzyć absorbancję roztworów przy długości fali  $\lambda = 455$  nm, wobec ślepej próby jako odnośnika. Wykreślić krzywą zależności absorbancji od zawartości MnO w roztworze w miligramach. Pobrać pipetą odpowiednią (w zależności od spodziewanej zawartości tlenu manganawego w próbce) ilość roztworu  $R_2$  wg 3.4.1.4, przenieść do zlewki pojemności 50 ml, rozcieńczyć wodą do objętości około 25 ml. Zbojętnić roztworem wodorotlenku sodowego do odczynu kwaśnego o  $\text{pH} = 2$ , dodać 2 krople roztworu kwasu solnego, ogrzać i mieszając dodać 2 ml zawiesiny tlenu cynkowego. Przesączyć przez sączek ilościowy średniej gęstości, zbierając przesącz do zlewki pojemności 50 ml. Roztwór zatężyć do objętości nie większej niż 20 ml. Po ostudzeniu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 ml i dalej postępować jak opisano wyżej przy przygotowaniu roztworów do sporządzania krzywej wzorcowej.

Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość MnO w roztworze w miligramach

**3.8.1.5. Obliczanie wyników.** Zawartość tlenków manganawego ( $X_8$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_8 = \frac{a \cdot V_1}{m \cdot V_2 \cdot 1000} \cdot 100 \quad (19)$$

w którym:

- a — ilość MnO odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
- $V_1$  — objętość roztworu  $R_2$ , ml,
- $V_2$  — objętość roztworu  $R_2$ , ml,
- m — masa odważki próbki, g,
- 1000 — mnożnik przeliczeniowy mg na g.

Wynik należy podać uwzględniając 2 cyfry znaczące.

**3.8.1.6. Dopuszczalna różnica między wynikami** dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 10% wyniku mniejszego. Jeżeli zawartość MnO w próbce jest mniejsza niż 0,04% należy oznaczanie przeprowadzić z roztworem otrzymanego z rozkładu większej odważki próbki badanej. Rozkład próbki przeprowadzić w sposób opisany w 3.4.1.4 (roztwór  $R_2$ ).

**3.8.2. Oznaczanie zawartości tlenu manganawego metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS)**

**3.8.2.1. Zasada metody.** Zasadą metody jest pomiar absorpcji widma charakterystycznego dla manganu, emitowanego z lampy z katodą wnątkową przez atomy manganu, pochodzące z próbki badanej.

**3.8.2.2. Odczynniki, roztwory i gazy**

- a) Kwas solny, roztwór  $c(\text{HCl}) = 0,6$  mol/l.
- b) Roztwór wzorcowy manganu zawierający 1 mg MnO, wg 3.8.1.2 h).
- c) Roztwory porównawcze o stężeniach manganu odpowiadających zakresowi prostoliniowości krzywej wzorcowej do oznaczania manganu, przygotowane bezpośrednio przed użyciem, z roztworu wzorcowego manganu przez rozcieńczenie roztworem kwasu solnego  $c(\text{HCl}) = 0,6$  mol/l.
- d) Acetylen.
- e) Powietrze z butli lub sprężarki.

**3.8.2.3. Aparatura**

- a) Spektrometr absorpcji atomowej z wyposażeniem.
- b) Palnik szczelinowy do pracy z mieszaniną gazów acetylen — powietrze.
- c) Lampa z katodą wnątkową do oznaczania manganu.

**3.8.2.4. Wykonanie oznaczania.** Pobrać pipetą odpowiednią (w zależności od spodziewanej zawartości tlenu manganawego w próbce) ilość roztworu wg 3.4.1.4, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dopełnić do kreski roztworem kwasu solnego. Przygotować aparat do oznaczania manganu według wskazań w instrukcji obsługi. Zmierzyć absorbancję roztworu badanego przy długości fali  $\lambda = 279,5$  nm wobec ślepej próby jako odnośnika. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość MnO w roztworze. Jeśli stężenie manganu w roztworze  $R_2$  jest za małe, należy przeprowadzić rozkład odpowiednio dobranej odważki próbki wg 3.4.1.4.

**3.8.2.5. Obliczanie wyników.** Zawartość tlenu manganawego ( $X_8$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_8 = \frac{a \cdot n}{m \cdot 1000} \cdot 100 \quad (20)$$

w którym:

$a$  — ilość MnO odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

$m$  — masa odważki próbki, g,

$n$  — mnożnik uwzględniający rozcieńczenie,

1000 — mnożnik przeliczeniowy mg na g.

Wyniki należy podawać uwzględniając 2 cyfry znaczące.

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

**3.9. Oznaczanie zawartości tlenku sodowego (Na<sub>2</sub>O) i tlenku potasowego (K<sub>2</sub>O) metodą fotometrii płomieniowej, lub metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS)**

**3.9.1. Zasada metody.** Zasadą metody fotometrii płomieniowej jest pomiar intensywności promieniowania charakterystycznego dla pierwiastka (sodu lub potasu), emitowanego przez atomy tego pierwiastka wzbudzone w płomieniu palnika, pochodzące z próbki badanej.

Zasadą metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej jest pomiar absorpcji widma charakterystycznego dla pierwiastka (sodu lub potasu) emitowanego z lampy z katodą wnątkową przez atomy tego pierwiastka pochodzące z próbki badanej.

**3.9.2. Odczynniki, roztwory i gazy**

a) Chlorek cezowy, roztwór 0,5% (m/V).

b) Kwas solny, roztwór  $c(\text{HCl}) = 0,6$  mol/l.

c) Roztwór wzorcowy sodu zawierający 1 mg Na<sub>2</sub>O/ml, przygotowany w następujący sposób: 1,8858 g chlorku sodowego wyprażonego do stałej masy w temperaturze 400 ÷ 500°C rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 l, dopełnić do kreski.

d) Roztwór wzorcowy potasu zawierający 1 mg K<sub>2</sub>/ml przygotowany w następujący sposób: 1,5830 g chlorku potasowego wyprażonego do stałej masy w temperaturze 400 ÷ 500°C rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 l, dopełnić do kreski.

e) Roztwory porównawcze: roztwory o stężeniach sodu i potasu odpowiadające zakresowi prostoliniowości wykresów krzywych wzorcowych do oznaczania sodu i potasu, przygotowane przez rozcieńczenie roztworów wzorcowych sodu i potasu (z dodatkiem 10 ml roztworu chlorku cezowego w 100 ml roztworu porównawczego).

Roztwory wg poz. c), d), e), przechowywać w naczyniach polietylenowych lub w naczyniach ze szkła chemicznie odpornego, wyługowanego wodą.

f) Acetylen.

g) Powietrze z butli lub sprężarki.

**3.9.3. Aparatura**

a) Fotometr płomieniowy.

b) Spektrometr absorpcji atomowej.

**3.9.4. Wykonanie oznaczania.** Pobrać pipetą część roztworu  $R_2$  wg 3.4.1.4, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 10 ml roztworu chlor-

ku cezowego, dopełnić do kreski roztworem kwasu solnego. Przygotować aparat do pomiarów według wskazań w instrukcji obsługi. Zmierzyć emisję (metoda fotometrii płomieniowej) względnie absorbancję (metoda AAS) dla roztworów badanych oraz dla roztworów porównawczych, przy zastosowaniu odpowiednich filtrów (metodą fotometrii płomieniowej) lub przy długościach fali  $\lambda = 294,4$  nm (oznaczanie sodu) i  $\lambda = 283,2$  nm (oznaczanie potasu) w przypadku oznaczeń metodą AAS. Jako odnośnik stosować ślepą próbę. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O w roztworze badanym.

**3.9.5. Obliczanie wyników.** Zawartość tlenku sodowego ( $X_9$ ) i tlenku potasowego ( $X_{10}$ ) obliczyć w procentach wg wzoru:

$$X_{9; 10} = \frac{a \cdot n}{m \cdot 1000} \cdot 100 \quad (21)$$

w którym:

$a$  — ilość Na<sub>2</sub>O lub K<sub>2</sub>O odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

$m$  — masa odważki próbki, g,

$n$  — mnożnik uwzględniający rozcieńczenie próbki,

1000 — mnożnik przeliczeniowy mg na g.

Wyniki należy podawać uwzględniając 1 cyfrę znaczącą przy zawartościach Na<sub>2</sub>O oraz K<sub>2</sub>O poniżej 0,1% i 2 cyfry znaczące przy zawartościach Na<sub>2</sub>O oraz K<sub>2</sub>O powyżej 0,1%.

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

**3.10. Oznaczanie zawartości związków siarki w przeliczeniu na trójtlenek siarki SO<sub>3</sub>**

**3.10.1. Zasada metody.** Metoda polega na utlenieniu związków siarki zawartych w próbce przez stopienie z topnikiem w warunkach utleniających i oznaczaniu zawartości siarki w przeliczeniu na SO<sub>3</sub> po wtrąceniu oraz wagowym oznaczeniu siarczanów w postaci siarczanu barowego.

**3.10.2. Odczynniki i roztwory**

a) Azotan potasowy.

b) Chlorek barowy, roztwór 10% (m/V).

c) Kwas solny  $d = 1,19$  g/ml, (roztwór 1+1).

d) Mieszanina węglanów sodowego i potasowego w stosunku wagowym (1+1).

e) Oranż metylowy, roztwór 0,05% (m/V).

**3.10.3. Wykonanie oznaczania.** W tyglu platynowym odważyć 1 g próbki analitycznej wg 2.3, wymieszać z 4 g mieszaniny węglanów sodowego i potasowego z dodatkiem 0,1 g azotanu potasowego. Zawartość tygla ogrzewać, stopniowo podnosząc temperaturę aż do uzyskania jednorodnego stopu, po czym ogrzewać jeszcze 5 min. Po ostudzeniu stop wyługować gorącą wodą, przenieść do zlewki pojemności 150 ml i pozostawić do całkowitego rozтворzenia stopu. Mieszaninę przesączyć przez sączek ilościowy średniej gęstości, zbierając przesącz do zlewki o pojemności 250 ml. Osad przemyć na sączku wodą i dopełnić przesącz do objętości około 150 ml. Dodać 2 krople oranżu mety-

lowego i mieszając dodać 15 ml roztworu kwasu solnego. Otrzymany roztwór ogrzać do wrzenia i mieszając dodawać powoli kroplami 5 ml roztworu chlorku barowego. Roztwór ogrzewać jeszcze kilka minut, następnie pozostawić na 12 h. Osad odsączyć przez sączek ilościowy gęsty, przemyć kilkakrotnie wodą. Sączek z osadem przenieść do tygla wyprażonego do stałej masy ( $m_1$ ). Sączek wysuszyć, spalić, osad wyprażyć do stałej masy w temperaturze około  $800^\circ\text{C}$  ( $m_2$ ).

**3.10.4. Obliczanie wyników.** Zawartość trójtlenku siarki ( $X_{11}$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{11} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,343}{m} \cdot 100 \quad (22)$$

gdzie:

$m$  — masa odważki próbki, g,

$m_1$  — masa tygla z osadem  $\text{BaSO}_4$ , g,

$m_2$  — masa tygla, g,

0,343 — mnożnik przeliczeniowy  $\text{BaSO}_4$  na  $\text{SO}_3$ .

Wyniki należy podawać uwzględniając 2 cyfry znaczące.

**3.10.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń** nie powinna przekraczać:

— przy zawartościach  $\text{SO}_3$  poniżej 1% — 20% wyniku mniejszego,

— przy zawartościach  $\text{SO}_3$  powyżej 1% — 10% wyniku mniejszego.

**3.11. Oznaczanie składu chemicznego metodą fluorescencji rentgenowskiej (FRA)**

**3.11.1. Zasada oznaczania** polega na pomiarze intensywności wtórnego promieniowania rentgenowskiego, charakterystycznego dla pierwiastków wzbudzonym pierwotnym promieniowaniem rentgenowskim. Intensywność promieniowania jest proporcjonalna do zawartości składnika w analizowanej próbce. Procentową zawartość składnika w analizowanej próbce odczytuje się z wykresu krzywej wzorcowej sporządzonego na podstawie serii próbek porównawczych.

**3.11.2. Aparatura i przyrządy**

a) Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z lampą o katodzie chromowej, z wyposażeniem i instrukcją obsługi.

b) Urządzenie do przygotowywania próbek roboczych stapianych lub prasowanych:

— młyn do mielenia,

— urządzenie do stapiania próbek,

— prasa.

**3.11.3. Przygotowanie próbek porównawczych i próbki porównawczej  $O$ .** Probki porównawcze stanowią zestaw co najmniej pięciu próbek naturalnego kaolinu i pięciu próbek gliny, o zmiennej zawartości oznaczanych pierwiastków. Materiał wybrany na próbki porównawcze powinien być rozdrobniony tak jak próbka analityczna przygotowana wg 2.3, po zmieleniu dokładnie ujednorodniony i podzielony przez kwartowanie na porcje 50 g, wysuszony w temperaturze  $105 \div 110^\circ\text{C}$  i przechowywany w szczelnie zamkniętych słoikach. Pożądane jest sprawdzenie jednorodności między porcjami przez oznaczanie zawartości przynajmniej dwóch składników różniących się zawartością, np.: w kaoli-

nie żelaza i glinu, a w glinie potasu glinu. Skład jakościowy próbek porównawczych powinien być określony metodami podanymi w niniejszej normie i podany jako średnia z 6 zgodnych oznaczeń. Zestaw próbek porównawczych można powiększyć tzw. próbkami (syntetycznymi) otrzymanymi przez zmieszanie w odpowiednich proporcjach próbek porównawczych otrzymanych z naturalnych surowców. Z każdego zestawu próbek porównawczych należy wybrać próbkę zawierającą maksymalną ilość składników o średnich zawartościach i przyjąć ją jako próbkę porównawczą  $O$ .

**3.11.4. Przygotowanie próbek roboczych.** Probki robocze należy przygotowywać przestrzegając zasady zachowania identyczności wszystkich istotnych warunków postępowania.

Przy stapianiu są to:

— stałe odpowiednio dobrane proporcje masy próbki do masy topnika,

— temperatura i czas topienia,

— sposób mieszania stopu i ochładzania.

Przy prasowaniu:

— stopień zmielenia,

— proporcja masy próbki do masy wypełniacza,

— ujednorodnienie mieszanki i warunki prasowania.

Stosowaną w laboratorium metodą preparacji należy przygotować z materiału analizowanego i z próbek porównawczych po trzy próbki robocze oraz cztery próbki robocze z próbki porównawczej  $O$ . Robocze próbki porównawcze mogą być używane wielokrotnie do wykreślenia lub sprawdzania krzywej wzorcowej. Probki te należy przechowywać w eksykatorze.

**3.11.5. Wykonanie pomiarów.** Przygotować aparat do pomiarów wg wskazań instrukcji, wybierając optymalne parametry związane ze specyfiką analizowanego materiału i sposobem przygotowania próbek roboczych. Przed wykonaniem właściwych pomiarów należy wybrać z 4 próbek roboczych porównawczych  $O$  próbkę optymalną i przyjąć ją jako próbkę wzorcową  $O_s$ . W tym celu należy zmierzyć 3-krotnie w każdej próbce intensywność promieniowania dla każdego oznaczanego składnika i obliczyć wartość średnią. Porównać uzyskane wartości średnie dla każdej z próbek i odrzucić próbki o wartościach średnich najbardziej różniących się od pozostałych. Z pozostałych próbek należy wybrać próbkę, dla której wyniki kolejnych pomiarów intensywności promieniowania wszystkich składników najmniej różnią się między sobą ( $O_s$ ). Następnie wykonać pomiary intensywności promieniowania w roboczych próbkach porównawczych oraz w próbce analizowanej. Każda próbka robocza powinna być ekspozycja 3-krotnie i po każdej próbce należy wykonać pomiary dla próbki  $O_s$ .

**3.11.6. Obliczanie wyników.** Dla każdego oznaczanego składnika obliczyć średnie wartości intensywności promieniowania  $\bar{F}_x$ , dla każdej z równoległych próbek roboczych analizowanych i dla próbki wzorcowej  $O_s$ . Wyznaczyć współczynnik  $\bar{F}_x$  wg wzoru

$$\bar{F}_x = \frac{I_z}{I_{O_s}} \quad (23)$$

w którym:

- $z$  — symbol próbki porównawczej lub analizowanej,
- $x$  — symbol oznaczanego składnika,
- $I_z$  — średnia wartość intensywności promieniowania próbek roboczych porównawczych lub analizowanych,
- $I_{O_s}$  — średnia wartość intensywności promieniowania próbki wzorcowej  $O_s$  oznaczanego składnika.

Wartość współczynnika  $\bar{F}$  dla próbek porównawczych  $O$  powinna być równa 1 lub bliska tej wartości przy prawidłowym wykonaniu preparacji próbek robo-

czych i właściwie działającym spektrometrze. Na podstawie ustalonego wg 3.11.3 składu chemicznego próbek porównawczych oraz wyznaczonych na podstawie pomiarów intensywności promieniowania wykonanych wg 3.11.5 współczynników  $F$  dla każdego składnika, wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych wartość współczynnika  $F$ , a na osi odciętych ułamek masowy składnika w procentach (m/m). Zawartości składników w analizowanej próbce w procentach (m/m) odczytać z krzywych wzorcowych na podstawie współczynników  $F$ . Krzywe wzorcowe należy sprawdzać przed każdą serią oznaczeń w dwóch punktach: w punkcie próbki porównawczej,  $O$  i w punkcie wybranej z serii próbki porównawczej, najbliższej składem próbce analizowanej. Jeżeli kontrolowane punkty nie leżą na krzywej wzorcowej należy sprawdzić wszystkie punkty krzywej i skorygować wykres.

K O N I E C

#### INFORMACJE DODATKOWE

**Instytucja opracowująca normę** — Instytut Szkła i Ceramiki, Warszawa.

#### 2. Istotne zmiany w stosunku do PN-73/7011-23

- a) dostosowano pobieranie próbek i metody badań do glin i kaolinów (skreślono z przedmiotu normy surowiec ceramiczny — skaień),
- b) udoskonalono metody oznaczeń kolorymetrycznych i kompleksometrycznych,
- c) wprowadzono nowe, szybkie metody:

- absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS),
- rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (FRA).

#### 3. Normy związane

- PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb
- PN-81/C-06503 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów do kolorymetrii i nefelometrii
- BN-64/7011-09 Surowce ceramiczne. Pobieranie i przygotowanie średnich próbek laboratoryjnych

#### 4. Autorzy projektu normy — praca zbiorowa.