

BARWNIKI I PIGMENTY	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-70
	Barwniki spożywcze Metody badań	6043-01
		Zamiast ¹⁾
		Grupa katalogowa 1029

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody badań barwników spożywczych przeznaczonych do barwienia produktów spożywczych.

1.2. Rodzaje badań

- a) sprawdzanie klarowności roztworu barwnika w wodzie,
- b) sprawdzanie koncentracji i odcienia,
- c) oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie,
- d) oznaczanie wilgotności,
- e) oznaczanie popiołu,
- f) oznaczanie pozostałości po przesiewie,
- g) oznaczanie czystości,
- h) oznaczanie siarczanów,
- i) oznaczanie zanieczyszczeń organicznych:
 - ekstraktu eterowego,
 - fenolów,
 - aminy,
- j) oznaczanie zanieczyszczeń nieorganicznych:
 - rtęci,
 - ołowiu,
 - arsenu,
 - chromu,
 - miedzi,
 - cynku.

1.3. Normy związane

PN-59/A-04013 Artykuły żywnościowe. Oznaczanie zawartości cynku
 PN-76/C-04702 Barwniki. Ogólne metody badań
 PN-68/N-02310 Iluminanty i źródła sztucznego światła dziennego

2. METODY BADAŃ

2.1. Sprawdzanie klarowności roztworu barwnika w wodzie. Odważkę badanego barwnika spożywczego (o masie wg tablicy) umieścić w kolbie pomiarowej

¹⁾ ZN-55/MPCh/05-354, ZN-57/MPCh/04-2714, ZN-57/MPCh/04-2710, ZN-57/MPCh/04-2711, ZN-56/MPCh/04-353.

pojemności 100 ml, po czym dodać 60 ml wody destylowanej o temperaturze 70°C. Po rozpuszczeniu barwnika i ostudzeniu roztworu, dopełnić do kreski wodą destylowaną o temperaturze 20°C.

W identyczny sposób przygotować roztwór barwnika wzorcowego.

Otrzymane roztwory barwników porównać w próbkach średnicy 0,5 cm, w świetle przechodzącym. Barwniki spożywcze nie powinny wykazywać żadnego zmętnienia.

2.2. Sprawdzanie koncentracji i odcienia. 0,25 g barwnika spożywczego odważyć z dokładnością do 0,001 g, umieścić w parownicy porcelanowej pojemności 200 ml i dodać 80 ml wody destylowanej. Parownicę z zawartością umieścić na wrzącej łaźni wodnej i utrzymywać w tej temperaturze do całkowitego rozpuszczenia się barwnika. Po ostudzeniu do temperatury 20°C roztwór barwnika przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dopełnić wodą destylowaną do kreski, po czym przelać do parownicy porcelanowej. Następnie do roztworu zanurzyć pasek białej bibuły do sączenia o wymiarach 200 × 400 mm i przeciągnąć.

Równocześnie wykonać barwienie z roztworu barwnika wzorcowego. Obydwa paski zawiesić do wysuszenia w temperaturze pokojowej.

Następnie, nie uzbrojonym okiem porównać intensywność i odcień wybarwień przygotowanych z barwnika badanego i wzorcowego. Porównanie wykonać w rozproszonym świetle dziennym lub stosować źródło sztucznego światła odpowiadające wymaganiom PN-68/N-02310.

2.3. Oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie. Około 10 g barwnika odważyć z dokładnością do 0,01 g, przenieść ilościowo do zlewki pojemności 600 ml i dodać 150 ml wody destylowanej. Całość podgrzać do wrzenia i utrzymywać w tej temperaturze przez 10 min. Przez cały czas ogrzewania mieszać. Gorący roztwór niezwłocznie przesączyć ilościowo na lejku analitycznym przez średni sączek ilościowy, uprzednio wysuszony do stałej masy i zważony z dokładnością do 0,0002 g w naczynku wagowym. Następnie zlewkę przemyć gorącą wodą destylowaną w ilości 50 cm³,

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Organicznego
 Ustanowiona przez Zjednoczenie Przemysłu Organicznego dnia 10 lipca 1970 r.
 jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 kwietnia 1971 r.
 (Mon. Pol. nr 30/1970 poz. 252)

a popłuczyny również przesączyć przez lejek wprost do kolby stożkowej pojemności 300 cm³. Otrzymany roztwór w kolbie stożkowej pozostawić do oznaczania ekstraktu eterowego. Osąd na sączku przemyć gorącą wodą destylowaną aż przesącz stanie się bezbarwny, po czym sączek wraz z osadem umieścić w naczynku wagowym uprzednio wysuszonym w temperaturze 100 ÷ 105°C do stałej masy oraz zważonym z dokładnością do 0,0002 g i suszyć do stałej masy w temperaturze 100 ÷ 105°C. Po wysuszeniu naczynko wstawić do eksykatora i po osiągnięciu temperatury pokojowej zważyć z dokładnością do 0,0002 g. Za stałą masę należy przyjąć masę, która po dwóch kolejnych suszeniach nie różni się między sobą więcej niż o 0,001 g.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie (X) obliczyć w procentach wg wzoru

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

w którym:

m_2 — masa naczynka wraz z sączkiem i osadem, g,

m_1 — masa naczynka z sączkiem, g,

m — odważka barwnika, g.

Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 10% wyniku mniejszego.

2.4. Oznaczanie wilgotności przeprowadzić wg PN-76/C-04702 sposobem suszenia. Odważyć 2 g barwnika i suszyć w temperaturze 100 ÷ 105°C.

2.5. Oznaczanie popiołu. Około 2 g barwnika odważyć z dokładnością do 0,0002 g w tyglu porcelanowym pojemności 30 ml, uprzednio wyprażonym w temperaturze 750°C do stałej masy i zważonym z dokładnością do 0,0002 g. Zawartość tygla najpierw ostrożnie spalać, później prażyć przez 15 min. Następnie tygiel wstawić do pieca i w temperaturze 750°C prażyć do stałej masy. Po wyprażeniu wstawić tygiel do eksykatora i po osiągnięciu temperatury pokojowej zważyć z dokładnością do 0,0002 g. Za stałą masę należy przyjąć masę, która po dwóch kolejnych prażeniach nie różni się między sobą więcej niż o 0,001 g.

Zawartość popiołu (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m} \quad (2)$$

w którym:

m_2 — masa tygla z pozostałością po prażeniu, g,

m_1 — masa tygla, g,

m — odważka barwnika, g.

Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 5% wyniku mniejszego.

Lp.	Nazwa barwnika	Wielkość odważki g	Numer rejestru barwnika
1	Brunat czekoladowy G	0,1	Bw. 52
2	Brunat czekoladowy MN	0,5	Bw. 34
3	Brunat BN	1	Bw. 35
4	Brunat BRN	1	Bw. 32
5	Brunat kawowy N	0,5	Bw. 33
6	Brunat rumowy N	0,5	Bw. 31
7	Czerń DMN	0,05	Bw. 61
8	Czerń niebieskawa BN	0,05	Bw. 62
9	Czerwień KLN	1	Bw. 39
10	Czerwień ORMN	1	Bw. 59
11	Czerwień pomidorowa PN	1	Bw. 42
12	Czerwień poziomkowa 2RLWN	1	Bw. 49
13	Czerwień wiśniowa N	0,5	Bw. 43
14	Kakaowy do budyniów	0,2	Bw. 51
15	Marzankowy do galaretek N	0,2	Bw. 67
16	Morelowy do galaretek N	1	Bw. 36
17	Pomarańczowy	1	Bw. 56
18	Pomarańczowy czerwony N	1	Bw. 30
19	Pomarańczowy żółtawy N	1	Bw. 58
20	Poziomkowy do galaretek	1	Bw. 69
21	Purpurowy	1	B. 72
22	Zieleń do cukrów N	0,5	Bw. 53
23	Żółcień cytrynowa A	1	B. 80
24	Żółcień cytrynowa BN	1	Bw. 54
25	Żółcień do budyniów N	1	Bw. 46
26	Żółcień jajowa A	1	B. 80
27	Żółcień jajowa CN	1	Bw. 45
28	Żółcień jajowa BN	1	Bw. 55
29	Żółcień szafranowa AN	1	Bw. 37
30	Żółcień szafranowa BN	1	Bw. 47

2.6. Oznaczanie pozostałości po przesiewie przeprowadzić wg PN-76/C-04702. Stosować następujące przyrządy:

a) Sito o splocie płóciennym lub rządkowym o wymiarach boku oczka kwadratowego 0,5 mm. Oprawa sita powinna mieć średnicę około 150 mm, a wysokość około 50 mm.

b) Pędzel z sierści o średnicy u nasady około 20 mm. Do analizy odważyć około 5 g barwnika.

2.7. Oznaczanie czystości

2.7.1. Odczynniki i roztwory

a) Amoniak cz.d.a., roztwór 25-procentowy.

b) Kwas cytrynowy cz.d.a.

c) Wodorotlenek sodowy cz.d.a.

d) Roztwór rozwijający I: zmieszać 4 ml roztworu amoniaku wg a) z 96 ml wody destylowanej.

e) Roztwór rozwijający II: odważyć 10 g wodorotlenku sodowego, 16 g kwasu cytrynowego oraz 96 ml roztworu amoniaku, całość uzupełnić wodą destylowaną do 800 cm³.

f) Roztwór barwnika. 1 g badanego barwnika odważyć z dokładnością do 0,01 g, umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 80 ml wody i po rozpuszczeniu barwnika dopełnić wodą destylowaną do kreski.

W ten sam sposób przygotować roztwór barwnika wzorcowego.

2.7.2. Wykonanie chromatogramów. Przygotować dwie szklane komory (uszczelnione). Na dnie każdej umieścić szklane naczynie — rynienkę.

Do rynienki jednej komory wlać roztwór rozwijający I do rynienki drugiej komory roztwór rozwijający II. Przygotować dwa paski bibuły Whatmana nr 3 o wymiarach 10×30 cm. Na każdym pasku w odległości 3 cm od dolnego brzegu zaznaczyć linię startu, a na niej w odległości 3 cm nanieść pipetą po 0,005 ml roztworu barwnika badanego oraz roztworu barwnika wzorcowego. Następnie po jednym pasku bibuły umieścić między pręcikami szklanymi w górnej części obu komór w ten sposób, aby dolna krawędź paska nie dotykała powierzchni roztworu rozwijającego. Naczynie zakryć szczelnie płytkami szklanymi i pozostawić w temperaturze pokojowej na 1 h. Po wymienionym czasie dolny brzeg bibuły zanurzyć w roztworach rozwijających na głębokość 0,5 cm i ponownie szczelnie zakryć naczynia. Czas rozwijania 2 h.

Po upływie 2 h chromatogramy wyjąć i wysuszyć (zawieszone) na powietrzu, po czym nie uzbrojonym okiem dokonać wizualnej oceny.

2.7.3. Ocena chromatogramów. Barwne plamy obrysować zwykłym ołówkiem i zaznaczyć środki plam. Wyznaczyć współczynnik migracji R_f każdej plamy.

Porównać obraz chromatograficzny barwnika badanego i wzorcowego. Próbkę badana nie powinna wykazywać ubocznych plam barwnych poza przewidzianymi.

2.8. Oznaczanie siarczanów

2.8.1. Odczynniki i roztwory

- Chlorek sodowy cz.d.a. i roztwór nasycony.
- Kwas solny cz.d.a. (1,18).
- Chlorek barowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- Woda dwukrotnie destylowana.

2.8.2. Wykonanie oznaczania. 5 g barwnika odważyć z dokładnością do 0,01 g, przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności 250 ml, dodać 100 ml wody dwukrotnie destylowanej i ogrzewać na łaźni wodnej do rozpuszczenia barwnika. Dodać 35 g chlorku sodowego, przykryć kolbę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać na łaźni wodnej przez 1 h często mieszając.

Zawartość kolby stożkowej ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 ml, po czym uzupełnić do kreski nasyconym roztworem chlorku sodowego. Całość przesączyć przez twardy suchy sączonek ilościowy na lejku analitycznym. Z filtratu pobrać 100 ml, umieścić w zlewce pojemności 500 ml, dodać 300 ml, wody i wobec papierka uniwersalnego doprowadzić kwasem solnym do $\text{pH} = 7$, po czym dodać 1 ml nadmiaru kwasu. Ogrzać roztwór do wrzenia i przy energicznym mieszaniu wkropić 25 ml roztworu chlorku barowego, po czym zlewkę nakryć szkiełkiem zegarkowym i pozostawić na 4 h w temperaturze pokojowej.

Osad odsączyć przez twardy sączonek ilościowy na lejku analitycznym i przemyć gorącą wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy (z azotanem srebra). Następnie sączonek z osadem suszyć w temperaturze $100 \div 105^\circ\text{C}$, po czym spalić w wyprażonym do stałej masy i zważonym z dokładnością do 0,0002 g tyglu porcelanowym. Osad w tyglu prażyć w temperaturze około 800°C do stałej masy. Tygiel z osadem ostudzić w eksykatorze do temperatury pokojowej i zważyć.

Równocześnie przygotować w identyczny sposób próbę zerową dla zbadania czystości odczynników.

Zawartość siarczanów (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2) 0,6086 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 100} = \frac{2,5 \cdot (m_1 - m_2) 60,86}{m} \quad (3)$$

w którym:

- m_1 — masa osadu siarczanu baru w próbie badanej, g,
- m_2 — masa osadu siarczanu baru w zerowej próbie odczynników, g,
- m — odważka barwnika, g,
- 0,6086 — mnożnik przeliczeniowy z BaSO_4 na Na_2SO_4 .

2.9. Oznaczanie zanieczyszczeń organicznych

2.9.1. Oznaczanie ekstraktu eterowego

2.9.1.1. Odczynniki i roztwory

a) Eter izopropylowy cz.d.a., przygotowany w następujący sposób: 1 l eteru przemyć dwukrotnie 0,5 N roztworu wodorotlenku sodowego po 100 ml oraz trzy razy wodą destylowaną po 100 ml.

Następnie sprawdzić obecność nadtlenczków w następujący sposób: 5 ml eteru umieścić w rozdzielaczu pojemności 25 ml, dodać 5 ml 2-procentowego roztworu jodku potasowego i wstrząsać energicznie przez 1 min. Dodać roztworu kwasu solnego do niebieskiego zabarwienia papierka Kongo i 1 ml roztworu skrobi. Niebieskie zabarwienie skrobi świadczy o obecności nadtlenczków, które należy usunąć w następujący sposób: 1 l eteru umieścić w rozdzielaczu, dodać $10 \div 20$ ml przesyconego roztworu siarczanu żelazawego i wytrząsać energicznie przez 3 min, po czym oddzielić warstwę wodną.

b) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 2,5 N i 0,1 N.

c) Kwas solny cz.d.a., roztwór 3 N i 0,1 N.

d) Skrobia rozpuszczalna cz.d.a., roztwór 3-procentowy.

e) Woda dwukrotnie destylowana.

f) Siarczan żelazawy cz.d.a., roztwór przesycony: odważyć 60 g krystalicznego siarczanu żelazawego, dodać 6 ml stężonego kwasu siarkowego, 100 ml wody i wymieszać.

2.9.1.2. Sprzęt

a) Rozdzielacze cylindryczne pojemności 500 ml.

b) Pehametr.

c) Aparat Soxhleta pojemności 200 ml. Szlifów aparatu Soxhleta oraz rozdzielaczy nie należy smarować.

2.9.1.3. Wykonanie oznaczania

Ekstrakt obojętny. Roztwór otrzymany przy oznaczaniu substancji nierozpuszczalnych w wodzie doprowadzić 2,5 N roztworem wodorotlenku sodowego lub 3 N roztworem kwasu solnego do $\text{pH} = 7$, po czym uzupełnić objętość do 200 ml wodą. Całość przenieść do cylindrycznego rozdzielacza pojemności 500 ml, dodać 100 ml eteru izopropylowego i energicznie wytrząsać

przez 2 min. Oddzieloną warstwę wodnego roztworu barwnika przenieść do drugiego rozdzielacza tej samej objętości. Ekstrakt eterowy przemyć wodą, kilka razy po 20 ml, aż do otrzymania bezbarwnej warstwy wodnej.

Następnie ekstrakt przenieść do kolby aparatu Soxhleta i oddestylować około 85 ml eteru. Pozostały w kolbie ekstrakt przenieść do uprzednio wysuszonego i zważonego z dokładnością do 0,0002 g naczynka wagowego. Ponadto kolbę należy popłukać eterem izopropylowym w ilości 5 ml i przelać również do naczynka wagowego. Następnie naczynko wagowe umieścić w zlewce, którą z kolei wstawić na łaźnię wodną o temperaturze 80°C, aby odparować eter.

Ekstrakt alkaliczny. Do rozdzielacza zawierającego wodny roztwór barwnika, dodać 2 ml 2,5N roztworu wodorotlenku sodowego, 100 ml eteru izopropylowego i energicznie wstrząsać przez 2 min.

Oddzieloną warstwę roztworu barwnika przenieść do drugiego rozdzielacza tej samej objętości. Ekstrakt alkaliczny przemyć 0,1N roztworem wodorotlenku sodowego dwa razy po 20 ml, a następnie wodą destylowaną. Przemywanie ekstraktu wodą i dalsze czynności wykonać, jak w przypadku ekstraktu obojętnego. Do odparowania eteru wziąć naczynko wagowe zawierające już ekstrakt obojętny.

Ekstrakt kwaśny. Do pozostawionego po ekstrakcie alkalicznym roztworu barwnika dodać 5 ml 3N roztworu kwasu solnego, 100 ml eteru izopropylowego i energicznie wytrząsać przez 2 min. Warstwę wodną z rozdzielacza usunąć, a warstwę eterową przemyć dwukrotnie 0,1N roztworem kwasu solnego po 20 ml, a następnie wodą.

Przemywanie ekstraktu wodą destylowaną i dalsze czynności wykonać jak w przypadku ekstraktu obojętnego. Do odparowania eteru wziąć naczynko wagowe zawierające poprzednie ekstrakty.

Po odparowaniu eteru na łaźni wodnej naczynko umieścić w suszarce i suszyć przez 30 min w temperaturze 85°C. Następnie naczynko umieścić w eksykatorze, ostudzić i zważyć.

Zawartość ekstraktu eterowego (X_3) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{(a - b) \cdot 100}{m} \quad (4)$$

w którym:

a — masa ekstraktu, g,

b — masa ekstraktu ślepej próby odczynników, g,

m — odważka barwnika pobranego do ekstrakcji, g.

2.9.2. Oznaczanie zawartości fenoli

2.9.2.1. Odczynniki i roztwory

a) Kwas fosforowy cz.d.a., (1,7).

b) *p*-Nitroanilina cz.d.a., roztwór zdwuazowany, przygotowany w następujący sposób: 0,1 g *p*-nitroaniliny, rozpuścić w 5 ml 25-procentowego kwasu solnego cz.d.a., przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić wodą do kreski. 10 ml powstałego chlorowodoru *p*-nitroaniliny zdwuazować 0,8 ml 1N roztworu azotynu sodowego cz.d.a. w temperaturze 0°C.

c) Woda dwukrotnie destylowana.

d) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.

e) Roztwór fenolu — przygotowany w następujący sposób: 1 g fenolu odważyć z dokładnością do 0,001 g, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml i uzupełnić wodą do kreski.

Otrzymany roztwór zawiera w 1 ml 1 mg fenolu. Roztwór jest trwały przez 4 miesiące. Z roztworu tego pobrać 10 ml, umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml i uzupełnić wodą do kreski.

Otrzymany roztwór zawiera w 1 ml 10 µg fenolu.

2.9.2.2. Sprzęt. Zestaw do destylacji z parą wodną (na szlify).

2.9.2.3. Przygotowanie skali wzorcowej. Do jednakowych probówek z bezbarwnego szkła odmierzyć pipetką 0,1; 0,2 ... 0,6 ml (roboczego) wzorcowego roztworu fenolu (co odpowiada 1, 2 ... 6 µg fenolu) i dopełnić do 15 ml wodą destylowaną, dodać po 1 ml roztworu zdwuazowanej *p*-nitroaniliny i 0,5 ml wodorotlenku sodowego.

2.9.2.4. Wykonanie oznaczania. Odważyć 5 g barwnika, umieścić w kolbie kulistej, destylacyjnej pojemności 500 ml, dodać 30 ml wody destylowanej, 1 ml kwasu fosforowego i destylować z parą wodną tak, aby 75 ml destylatu otrzymać podczas 20 ÷ 40 min. Po zebraniu 75 ml destylatu ogrzewanie przerwać i wykonać badanie na zawartość fenoli. W tym celu pobrać pipetą 15 ml destylatu i umieścić w probówce z bezbarwnego szkła — takiej samej w jakich sporządzono roztwory wzorcowe. Dodać 1 ml roztworu zdwuazowanej *p*-nitroaniliny, wymieszać i dodać 0,5 ml roztworu wodorotlenku sodowego. Porównać otrzymane zabarwienie z równocześnie przygotowaną skalą wzorcową.

W identyczny sposób przygotować próbę zerową dla zbadania czystości odczynników, pobierając zamiast 15 ml destylatu, 15 ml wody.

Zawartość fenolu (X_4) wyrażoną w miligramach na 1 kg barwnika obliczyć wg wzoru

$$X_4 = \frac{(n - n_1) \cdot 75}{a \cdot m} \quad (5)$$

w którym:

n_1 — ilość fenolu zawarta w próbce zerowej, określona przez porównanie ze skalą wzorców, µg,

n — ilość fenolu zawarta w próbce destylatu wziętej do kolorymetrycznego oznaczania, określona przez porównanie ze skalą wzorców, µg,

a — ilość destylatu pobrana do kolorymetrycznego oznaczania, ml,

m — ilość barwnika wziętego do badania, g.

2.9.3. Oznaczanie zawartości amin

2.9.3.1. Odczynniki i roztwory

a) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 1N i 30-procentowy.

b) Kwas solny cz.d.a., roztwór 1N.

c) Azotan sodowy cz.d.a., roztwór 1N.

d) Woda dwukrotnie destylowana.

e) Alfanaftol cz.d.a., roztwór 2-procentowy w alkoholu etylowym 96-procentowym. Trwały przez 2 tygod-

nie. Roztwór roboczy przygotowany następująco: 5 ml 2-procentowego roztworu alfanaftolu odmierzyć do naczynia pojemności 100 ml oraz dodać 50 ml 1N wodorotlenku sodowego. Przygotować bezpośrednio przed oznaczaniem.

f) Anilina cz.d.a., roztwór przygotowany następująco: 1 g aniliny świeżo przedestylowanej odważyć z dokładnością do 0,001 g i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml i spłukać kwasem solnym w ilości 20 ml. Zawartość kolby uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 ml roztworu zawiera 1 mg aniliny. Roztwór trwały przez 2 miesiące.

Z roztworu tego pobrać 10 ml, umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml i uzupełnić wodą do kreski. Otrzymany roztwór zawiera w 1 ml 10 µg fenolu.

2.9.3.2. Sprzęt. Zestaw do destylacji z parą wodną (na szlify).

2.9.3.3. Przygotowanie skali wzorcowej. Do jednakowych probówek z bezbarwnego szkła odmierzyć pipetą 0,1, 0,2 ... 1,0 ml wzorcowego roztworu aniliny, (co odpowiada 1,2 ... 10 µg aniliny) i dopełnić wodą do 10 ml, po czym dodać po 0,2 ml kwasu solnego i 0,1 ml azotynu sodowego. Wytrząsać przez 3 min następnie dodać po 5 ml roztworu alfanaftolu.

Do przygotowania skali wzorcowej nie używać roztworów z większą ilością aniliny niż 10 µg.

2.9.3.4. Wykonanie oznaczania. Odważyć 5 g barwnika z dokładnością do 0,01 g, przenieść do kolby kulistej destylacyjnej pojemności 500 ml. Dodać 50 ml wody destylowanej, 15 ml 30-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego i destylować z parą wodną.

Zebrać 50 ml destylatu, z którego pobrać 10 ml i umieścić w probówce z bezbarwnego szkła, takiej samej — w jakich sporządzono roztwory wzorcowe. Do próbki dodać 0,2 ml roztworu kwasu solnego, 0,1 ml roztworu azotynu sodowego i wytrząsać przez 3 min. Następnie dodać 5 ml świeżo przygotowanego roztworu alfanaftolu. Porównać otrzymane żółte do żółtopomarańczowego zabarwienie próby z równocześnie przygotowaną skalą wzorcową. W przypadku wystąpienia zabarwienia wskazującego na wyższą zawartość amin niż 10 µg, powtórzyć oznaczanie z mniejszą ilością destylatu.

W identyczny sposób przygotować próbę zerową dla zbadania czystości odczynników, pobierając zamiast 10 ml destylatu, 10 ml wody.

Zawartość amin (X_5) wyrażoną w miligramach na 1 kg barwnika, obliczyć wg wzoru

$$X_5 = \frac{(n - n_1) \cdot 50}{a \cdot m} \quad (6)$$

w którym:

n — ilość amin zawarta w próbce destylatu wziętej do oznaczania, określona przez porównanie ze skalą wzorcową, µg,

n_1 — ilość amin zawarta w próbce zerowej, określona przez porównanie ze skalą wzorców, µg,

a — ilość destylatu pobrana do kolorymetrycznego oznaczania, ml,

m — ilość barwnika wzięta do badania, g.

2.10. Oznaczanie zanieczyszczeń nieorganicznych

2.10.1. Sprawdzanie i przygotowanie szkła laboratoryjnego. Szkło specjalne i zwykłe laboratoryjne, używane do oznaczania: rtęci, ołowiu, miedzi, cynku, należy uprzednio sprawdzić, czy jest odporne na działanie ditizonu.

2.10.1.1. Odczynniki

a) Ditizon cz.d.a., roztwór 0,03-procentowy w chloroformie — podstawowy. Przechowywać w chłodzie i ciemności. Roztwór roboczy przygotowany następująco: Odmierzyć 6,7 ml roztworu ditizonu podstawowego do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić chloroformem do kreski.

Roztwór przygotować bezpośrednio przed użyciem.

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

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

d) Woda dwukrotnie destylowana.

2.10.1.2. Wykonanie sprawdzania. Szkło przeznaczone do badań należy w pierwszej kolejności wymyć kwasem azotowym, a następnie stężonym kwasem solnym. Kilkakrotnie przepłukać wodą destylowaną, wodą dwukrotnie destylowaną, wysuszyć, po czym wytrząsać w nim roboczy roztwór ditizonu.

Biurety i pipety, po przepłukaniu jak wyżej, napełnić roztworem ditizonu i pozostawić na 1 h. Zmiana barwy roztworu jest dowodem nieodporności szkła na działanie ditizonu. W przypadku nieznacznego przenikania metali reagujących z ditizonem (minimalna zmiana barwy) należy wytrawić szkło kilkakrotnie 0,03-procentowym roztworem ditizonu i ponownie sprawdzić roboczym roztworem ditizonu jak wyżej, po czym przemyć chloroformem i jeszcze raz sprawdzić z roboczym roztworem ditizonu.

Do oznaczania rtęci, miedzi, cynku, ołowiu, można używać tylko szkła odpornego na działanie ditizonu.

2.10.2. Mineralizacja

2.10.2.1. Odczynniki i roztwory

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

b) Kwas siarkowy cz.d.a., (1,84).

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

d) Siarczan hydrazyny cz.d.a., roztwór 0,5-procentowy.

e) Kwas octowy cz.d.a., roztwór 6N.

f) Woda dwukrotnie destylowana.

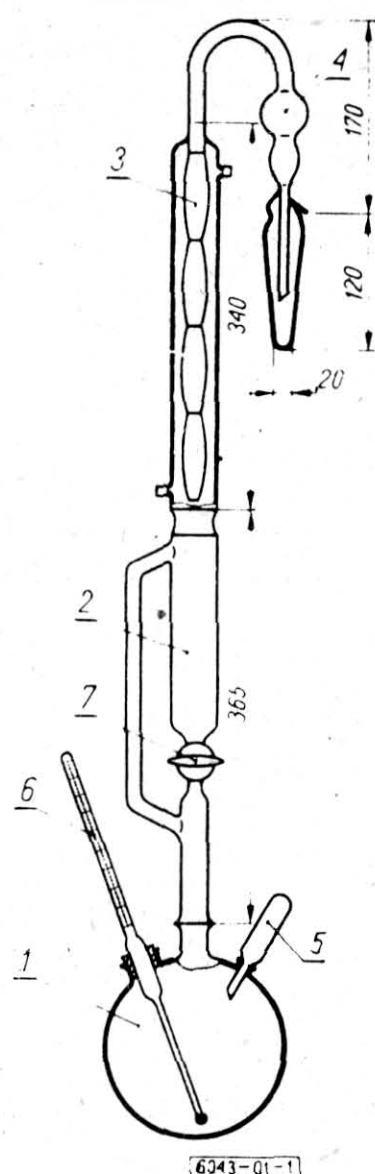
2.10.2.2. Sprzęt

Zmodyfikowany aparat Gorsucha wg rys. 1.

2.10.2.3. Wykonanie mineralizacji. 10 g barwnika odważyć z dokładnością do 0,01 g, przenieść do kolby z trzema szybkami i dodać 20 ml wody destylowanej.

Zmontować aparat wg rys. 1, w którym wszystkie szlify wysmarować kwasem siarkowym.

Do płuczki wlać 5 ml wody destylowanej, do kolby zaś za pomocą wkraplacza wprowadzić 5 ml kwasu siarkowego, 10 ml kwasu azotowego oraz 10 ml roztworu kwasu nadchlorowego. Zawartość kolby pozostawić przez 1/2 h w temperaturze pokojowej z otwartym



Rys. 1: 1 — kolba kulista z trzema szyjkami pojemności 500 ml lub 750 ml ze szlifami 29/32 i 14/32, 2 — kondensator z dwoma szlifami 29/32 i 45/40 i kranem dwudrożnym, 3 — chłodnica kulkowa z dwoma szlifami 45/40 i 14/32, 4 — płuczka połączona z chłodnicą, ze szlifem 14/32, 5 — wkraplacz pojemności 25 ml ze szlifem 14/32, 6 — termometr o zakresie temperatury $0 \div 360^{\circ}\text{C}$, ze szlifem 14/32, umieszczony na wysokości około 1 cm od dna kolby, 7 — kran dwudrożny.

kranem kondensatora. Następnie przez siatkę azbestową zacząć ogrzewać zawartość kolby bardzo ostrożnie małym płomieniem o temperaturze $40 \div 50^{\circ}\text{C}$. Gdy rozpocznie się burzliwe wydzielanie tlenków azotu, palnik zgasić. Po ustaniu reakcji egzotermicznej całość ogrzewać dalej zwiększając stopniowo płomień. Po godzinie ogrzewania ($105 \div 115^{\circ}\text{C}$) zamknąć kran kondensatora i ogrzewać silnym płomieniem do temperatury $160 \div 180^{\circ}\text{C}$, destylując płyn do kondensatora.

Jeżeli po 10 min utrzymywania roztworu w tej temperaturze płyn w kolbie nie zjaśnieje, dodać z wkraplacza kilka kropel kwasu azotowego. Jeżeli roztwór będzie bezbarwny lub lekkożółtawy przy obficie wydzielających się dymach kwasu siarkowego, przerwać ogrzewanie. Po skończonym spalaniu odpędzić tlenki azotu stanowiące przeszkodę w dalszym oznaczaniu. W tym celu do ochłodzonego do temperatury 100°C roztworu wlać ostrożnie z wkraplacza dwukrotnie po 20 ml wody destylowanej i każdorazowo ogrzewać do temperatury $160 \div 180^{\circ}\text{C}$, utrzymując roztwór w tej temperaturze przez 10 min. Następnie roztwór ochłodzić do około 100°C , wlać przez wkraplacz 20 ml roztworu siarczanu hydrazyny i ogrzewać do temperatury 180°C . Po tym czasie zawartość kondensatora i płuczki przesączyć przez sączek ilościowy na lejku analitycznym do kolby pomiarowej pojemności 200 ml do której wlać również

wodę pochodzącą z przemycia kondensatora, płuczki i chłodnicy. Dodać 5 ml kwasu siarkowego, 10 ml roztworu kwasu octowego i uzupełnić zawartość kolby wodą do kreski. Uzyskany roztwór określić literą A i oznaczać z niego rtęć. Następnie z kolby wyjąć termometr i wkraplacz, opłukać ich szlify wodą, wymontować z aparatu kolbę z trzema szyjkami i zawartość jej sączyć przez sączek ilościowy na lejku analitycznym do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, po czym dopełnić wodą destylowaną do kreski. Uzyskany roztwór określić literą B i oznaczać z niego następujące metale: ołów, arsen, chrom, cynk, miedź.

W ten sam sposób przygotować zerową próbę z używanych do mineralizacji odczynników, dodając je w tej samej ilości i kolejności jak przy mineralizacji barwnika.

Mineralizację z użyciem kwasu nadchlorowego należy przeprowadzać pod wyciągiem oszklonym szkłem organicznym.

2.10.3. Oznaczanie rtęci

2.10.3.1. Odczynniki i roztwory

a) Chloroform cz.d.a.

b) Chlorowodorek hydroksyloaminy cz.d.a.

c) Ditizon cz.d.a., roztwór 0,02-procentowy w chloroformie — podstawowy. Przechowywać w chłodzie i ciemności. Roztwór roboczy przygotowany następująco: odmierzyć 3 ml roztworu ditizonu podstawowego do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić chloroformem do kreski. Roztwór przygotować bezpośrednio przed użyciem.

2.10.3.2. Wykonanie oznaczania. Pipetą odmierzyć 25 ml roztworu A i przenieść do cylindrycznego rozdzielacza pojemności 50 ml. Dodać 0,2 g chlorowodoru hydroksyloaminy rozpuszczonego w 10 ml wody oraz 0,5 ml chloroformu. Całość energicznie wytrząsać przez 30 s, po czym warstwę chloroformową usunąć. Operację dodawania chloroformu powtarzać aż do otrzymania bezbarwnego ekstraktu chloroformowego. Po usunięciu ostatniej warstwy chloroformowej dodać 0,3 ml roboczego roztworu ditizonu. Całość wytrząsać energicznie przez 30 s.

Żółtopomarańczowe zabarwienie warstwy ditizonowej świadczy o obecności rtęci.

Równocześnie przygotować w identyczny sposób próbę zerową dla zbadania czystości odczynników pobierając zamiast 25 ml roztworu A, 25 ml zmineralizowanej zerowej próby odczynników wg 2.10.2.3.

2.10.4. Oznaczanie zawartości ołowiu

2.10.4.1. Odczynniki i roztwory

a) Amoniak cz.d.a., roztwór 25-procentowy. Czystość sprawdzić w następujący sposób: do cylindra z doszlifowanym korkiem wlać 2 ml stężonego amoniaku, 10 ml wody dwukrotnie destylowanej, 10 ml 0,004-procentowanego roztworu ditizonu w czterochlorku węgla i wymieszać. Różowe zabarwienie warstwy czterochlorku węgla jest dowodem zanieczyszczenia amoniaku metalami. W tym przypadku amoniak przedestylować do odbieralnika z wodą dwukrotnie destylowaną, w aparacie do destylacji na szlify ze szkła jenajskiego.

b) Błękit tymolowy cz.d.a., 0,1-procentowy roztwór w 20-procentowym alkoholu etylowym.

c) Chloroform cz.d.a.

d) Chlorowodorek hydroksyloaminy cz.d.a., roztwór 20-procentowy.

e) Cytrynian amonowy, roztwór 50-procentowy przygotowany następująco: w dużej parownicy umieścić 500 g kwasu cytrynowego, po czym bardzo wolno małymi porcjami dolewać roztworu amoniaku, aż do zupełnego rozpuszczenia się kwasu cytrynowego i uzyskania $\text{pH} = 9$, określonego na papierku uniwersalnym. Po ostygnięciu roztwór przelać do cylindra pomiarowego i uzupełnić do 1000 ml wodą dwukrotnie destylowaną. Roztwór cytrynianu amonowego oczyścić od zanieczyszczeń śladami metali przez wytrząsanie go w rozdzielaczu z kolejnymi porcjami 0,1-procentowego chloroformowego roztworu ditizonu tak długo, aż zielona warstwa chloroformowa przestanie zmieniać barwę. Ślady ditizonu rozpuszczonego w roztworze cytrynianu amonowego usunąć przez wytrząsanie go z kolejnymi porcjami chloroformu, tak długo, aż chloroform będzie bezbarwny.

f) Cyjanek potasowy lub sodowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy, przygotowany następująco: odważyć 50 g cyjanku i rozpuścić w 50 ml wody dwukrotnie destylowanej. $1 \div 2$ ml uzyskanego roztworu nasyconego umieścić w cylindrze z doszlifowanym korkiem, do którego dodać taką samą ilość 0,001-procentowego chloroformowego roztworu ditizonu, po czym całość wytrząsać. Jeżeli barwa roztworu ditizonu nie zmieni się, roztwór cyjanku rozcieńczyć od razu wodą dwukrotnie destylowaną do stężenia 10-procentowego. Jeżeli barwa roztworu ditizonu zmieni się, należy cały roztwór oczyścić od zanieczyszczeń śladami metali, w taki sam sposób jak podano dla roztworu cytrynianu amonowego w poz. e). Po oczyszczeniu roztwór cyjanku natychmiast rozcieńczyć do stężenia 10-procentowego.

g) Ditizon cz.d.a.

Roztwór podstawowy — 0,02-procentowy w chloroformie. Przechowywać w chłodzie i ciemności.

Roztwór roboczy, przygotowany następująco: pobrać 5 ml roztworu podstawowego, umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić chloroformem do kreski. Przygotować bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

Roztwór 0,004-procentowy w czterochlorku węgla.

Roztwór 0,1-procentowy w chloroformie i 0,001-procentowy w chloroformie.

h) Wzorcowy roztwór ołowiu, przygotowany w sposób następujący: azotan ołowiu cz.d.a. wysuszyć w temperaturze 105°C do stałej masy, odważyć 0,1598 g, umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić do 100 ml roztworem kwasu azotowego (1 : 100). Otrzymany roztwór zawiera w 1 ml 1 mg ołowiu. Roztwór trwały przez 4 miesiące.

Z tego roztworu pobrać 10 ml do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i rozcieńczyć roztworem kwasu azotowego (1 : 100) do 100 ml. Następnie pobrać 10 ml tego ostatniego roztworu, umieścić w kolbie pomiaro-

wej pojemności 100 ml i uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego (1 : 100).

1 ml otrzymanego roztworu zawiera 10 μg ołowiu.

i) Woda dwukrotnie destylowana.

2.10.4.2. Przygotowanie skali wzorcowej. Do jednakowych cylindrów z doszlifowanymi korkami pojemności 50 ml odmierzyć kolejno pipetą 0,1, 0,2 ... 0,8 ml wzorcowego roztworu ołowiu (co odpowiada 1, 2, ... 8 μg ołowiu) i uzupełnić wodą destylowaną do 5 ml. Następnie do każdego z cylindrów dodać z biurety 10 ml roztworu cytrynianu amonowego, 6 kropli roztworu błękitu tymolowego i roztworu amoniaku do zmiany barwy roztworów z żółtej do niebieskiej ($\text{pH} 9 \div 9,5$). Następnie dodać po 1 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy oraz kolejno z biurety po 5 ml roztworu cyjanku potasowego lub sodowego i 10 ml roboczego roztworu ditizonu. Zawartość cylindrów wstrząsać przez 30 s.

Do przygotowania skali wzorców nie należy używać roztworów z większą zawartością ołowiu niż 8 μg .

2.10.4.3. Wykonanie oznaczania. Do cylindra z doszlifowanym korkiem, takiego samego w jakich przygotowano roztwory wzorcowe, odmierzyć pipetą 5 ml roztworu B. Następnie dodać roztworu cytrynianu amonowego i pozostałych odczynników w takiej samej ilości i kolejności, jak w 2.10.4.2 przy sporządzaniu roztworów wzorcowych. Zawartość cylindra również wstrząsać przez 30 s.

Otrzymane zabarwienie warstwy ditizonowej porównać ze skalą wzorcową.

W przypadku ściemnienia roztworu mineralizatu po dodaniu odczynników należy: 10 ml roztworu B umieścić w zlewce pojemności 25 ml i odparować do sucha (jeżeli sucha pozostałość będzie brunatna dodać 2 ml kwasu nadchlorowego, zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzać do wrzenia, po czym szkiełko zegarkowe zdjąć i odparować roztwór do sucha; suchą pozostałość rozpuścić w kilku ml wody destylowanej, dodać 2 ml roztworu siarczanu hydrazyny i odparować do pojawienia się białych dymów kwasu siarkowego. Następnie zawartość zlewki przenieść do kolby pomiarowej pojemności 10 ml i uzupełnić wodą do kreski. Do oznaczania pobrać 5 ml otrzymanego roztworu.

W przypadku wystąpienia zabarwienia wskazującego na wyższą zawartość ołowiu niż 8 μg , należy powtórzyć oznaczanie biorąc mniejszą ilość roztworu B, uzupełniając ją wodą do 5 ml.

Równocześnie przygotować w identyczny sposób próbę zerową dla zbadania czystości odczynników, pobierając zamiast 5 ml roztworu B, 5 ml próby zerowej zmineralizowanych odczynników.

Zawartość ołowiu (X_6) wyrażoną w miligramach ołowiu na 1 kg barwnika obliczyć wg wzoru

$$X_6 = \frac{(a - b) \cdot 100}{c \cdot m} \quad (7)$$

w którym:

- a* — ilość ołowiu zawarta w próbce roztworu B, wziętej do oznaczania, określona przez porównanie ze skalą wzorcową, μg ,
- b* — ilość ołowiu zawarta w próbce zerowej, określona przez porównanie ze skalą wzorcową, μg ,
- c* — ilość roztworu B pobrana do kolorymetrycznego oznaczania, ml,
- m* — ilość barwnika pobranego do mineralizacji, g.

2.10.5. Oznaczanie zawartości arsenu

2.10.5.1. Odczynniki i roztwory

- a) Alkohol etylowy cz.d.a., 96-procentowy.
- b) Chlorek cynawy cz.d.a., krystaliczny.
- c) Cynk metaliczny granulowany, wolny od arsenu.
- d) Eter etylowy cz.d.a.
- e) Kwas siarkowy cz.d.a., 1,84 i roztwór (1 : 7).
- f) Parafina, roztwór 5-procentowy w eterze naftowym.

g) Wata higroskopijna, nasycona roztworem 1-procentowym octanu ołowiawego cz.d.a., wysuszona w suszarce w temperaturze 100°C .

h) Bibuła nasycona roztworem octanu ołowiawego cz.d.a., przygotowana następująco: paski bibuły o szerokości $3 \div 4$ cm, długości $7 \div 8$ cm, nasycić 5-procentowym roztworem octanu ołowiawego, lekko wycisnąć i przechowywać w słoiku z doszlifowanym korkiem.

i) Bibuła bromo-rtęciowa, przygotowana następująco: mięsistą jednorodną bibułę nasycić 5-procentowym alkoholowym roztworem bromku rtęciowego, po czym wysuszyć na powietrzu w ciemnym miejscu. Przechowywać chroniąc od światła i wilgoci. Nie dotykać palcami.

Bibuła może być używana do oznaczania w ciągu 10 dni od przygotowania.

j) Wzorcowy roztwór arsenu, przygotowany następująco: trójtlenek arsenu cz.d.a. — przesublimowany, w ilości 0,1320 g umieścić w zlewce pojemności 100 ml, dodać 1 ml gorącego 10-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego, kroplę 1-procentowego alkoholowego roztworu fenoloftaleiny i zobojętnić 10-procentowym roztworem kwasu siarkowego. Następnie dodać 2 g kwaśnego węglanu sodowego rozpuszczonego w 50 ml wody i przesączonego.

W przypadku zaróżowienia się roztworu, dodawać kroplami 10-procentowy roztwór kwasu siarkowego aż do odbarwienia. Zawartość zlewki przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i dopełnić wodą do kreski.

1 ml otrzymanego roztworu zawiera 1 mg arsenu. Przechowywać w chłodnym i ciemnym miejscu. Roztwór trwały przez 6 miesięcy.

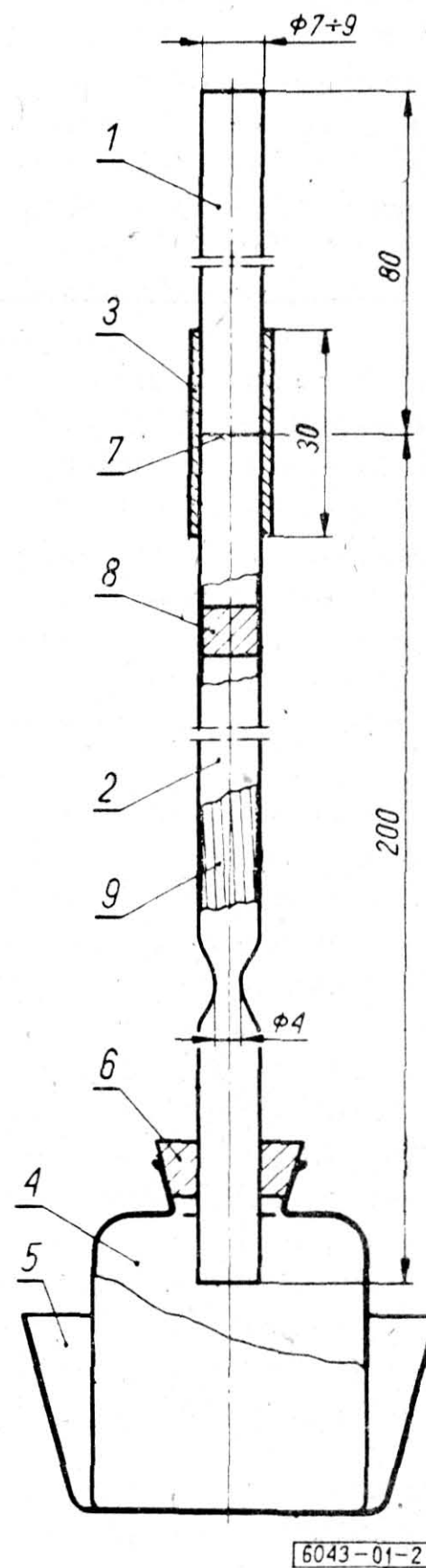
Następnie z roztworu tego pobrać 10 ml i umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 200 ml i dopełnić wodą do kreski.

Pipetką przenieść 10 ml tego ostatniego roztworu do kolby pomiarowej pojemności 500 ml i dopełnić do kreski roztworem kwasu siarkowego (1 : 7).

1 ml roztworu zawiera 1 μg arsenu.

2.10.5.2. Sprzęt

Aparatura wg rys. 2.



Rys. 2: 1 — krótka rurka szklana ze szlifem u dołu, 2 — długa rurka szklana ze szlifem u góry i przewężeniem, 3 — łącznik z węża gumowego, 4 — butelka reakcyjna pojemności około 50 ml, 5 — naczynie do umieszczenia w nim butelki w celu chłodzenia lub grzania, 6 — korek gumowy, 7 — krążek bibuły bromo-rtęciowej umieszczony między szlifem rurek z pozycji a) i b), 8 — krążek z waty nasyconej 1-procentowym octanem ołowiawym, 9 — harmonijka z wilgotnej bibuły nasyconej 5-procentowym roztworem octanu ołowiawego.

2.10.5.3. Przygotowanie skali wzorcowej. Dolną rurkę aparatu przygotować do oznaczania umieszczając w niej wilgotną bibułę nasyconą roztworem octanu ołowiawego oraz koreczek z suchej waty nasyconej roztworem octanu ołowiawego, wsuwając jednocześnie między szlify dolnej i górnej rurki krążek bibuły bromo-rtęciowej, rurki połączyć łącznikiem z węża gumowego.

Do butelek reakcyjnych aparatu odmierzyć pipetką kolejno 1, 2 ... 6 ml wzorcowego roztworu arsenu (co odpowiada 1, 2 ... 6 μg arsenu) i uzupełnić kwasem siarkowym (1 : 7) do 21 ml.

Następnie dodać po 0,1 g chlorku cynawego i po 5 g cynku, po czym natychmiast zestawić aparaty.

Do przygotowania skali wzorców nie należy używać roztworów z większą zawartością arsenu niż 6 µg, gdyż powyżej tej ilości brązowa barwa plamek na krążkach bibuły bromo-rtęciowej jest zbyt intensywna i uniemożliwia porównanie barw.

Butelkę reakcyjną umieścić w naczyniu z zimną wodą na czas gwałtownie przebiegającej reakcji w ciągu pierwszych 15 min, po czym w miarę słabszego przebiegu reakcji dolewać gorącej wody. Przez cały czas trwania reakcji powinny wydzielać się obficie pęcherzyki gazu. Temperatura wody w naczyniu nie powinna przekraczać 70°C. Po upływie 1 h rozmontować aparat i wyjąć zabarwiony krążek bibuły bromo-rtęciowej spośród szlifów rurek. W celu utrwalenia zabarwienia przemyć krążek alkoholem, a następnie eterem, po czym zanurzyć w roztworze parafiny i wysuszyć go na powietrzu. Trwałość skali wzorców 3 miesiące.

2.10.5.4. Kolorymetryczne oznaczanie arsenu. Dolną rurkę aparatu przygotować do oznaczania jak w 2.10.5.3. Do butelki reakcyjnej aparatu odmierzyć pipetą 10 ml roztworu B oraz 10 ml roztworu kwasu siarkowego (1: 7), a następnie dodać jeszcze 1 ml kwasu siarkowego (1,84), 0,1 g chlorku cynawego, 5 g metalicznego cynku i natychmiast zestawić aparat postępując dalej jak przy sporządzaniu skali wzorców. Równocześnie z badaną próbą wykonać w identyczny sposób oznaczanie arsenu w roztworze próby zerowej, pobierając zamiast 10 ml roztworu B, 10 ml próby żelowej zmineralizowanych odczynników, 10 ml rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego (1 : 7) i 1 ml kwasu siarkowego (1,84).

W przypadku wystąpienia zabarwienia wskazującego na wyższą zawartość arsenu w badanym roztworze niż 6 µg, należy powtórzyć oznaczanie z mniejszą ilością roztworu B.

Zawartość arsenu (X_7) wyrażoną w miligramach arsenu na 1 kg barwnika obliczyć wg wzoru

$$X_7 = \frac{(a - b) \cdot 100}{c \cdot m} \quad (8)$$

w którym:

- a — ilość arsenu zawarta w próbce roztworu B, wziętej do oznaczania, określona przez porównanie ze skalą wzorcową, µg,
- b — ilość arsenu zawarta w próbce zerowej, określona przez porównanie ze skalą wzorcową, µg,
- c — ilość roztworu B pobrana do kolorymetrycznego oznaczania, ml,
- m — masa barwnika pobrana do mineralizacji, g.

2.10.6. Oznaczanie zawartości chromu

2.10.6.1. Aparatura. Fotokolorymetr typu Spekol lub inny o nie mniejszej czułości.

2.10.6.2. Odczynniki i roztwory

a) Dwufenylokarbazyd cz.d.a., roztwór 0,5-procentowy, przygotowany następująco: odważyć 0,5 g rozpuścić w 50 ml acetonu, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić wodą dwukrotnie

destylowaną do kreski. Przygotować bezpośrednio przed oznaczaniem.

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

c) Chloroform cz.d.a.

d) Kupferon cz.d.a., roztwór 5-procentowy, przygotowany bezpośrednio przed użyciem (umieścić w butelce z ciemnego szkła).

e) Nadmanganian potasu cz.d.a., roztwór 0,1N.

f) Woda dwukrotnie destylowana.

g) Roztwór wzorcowy chromu przygotowany następująco: dwuchromian potasu cz.d.a wysuszyć w temperaturze 140°C do stałej masy, odważyć 0,2830 g i umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 10 ml uzupełniając wodą do kreski. 1 ml zawiera 1 mg chromu (roztwór podstawowy).

Bezpośrednio przed przygotowaniem skali roztworów wzorcowych przenieść 10 ml roztworu podstawowego do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić wodą do kreski. Następnie pobrać 10 ml roztworu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić wodą do kreski.

1 ml otrzymanego roztworu zawiera 10 µg chromu (roztwór wzorcowy).

2.10.6.3. Przygotowanie skali roztworów wzorcowych o krzywej wzorcowej. Do kolb pomiarowych pojemności 50 ml odmierzyć pipetką kolejno 0,05; 0,1; 0,2... ..0,7 ml wzorcowego roztworu chromu (co odpowiada 0,5; 1; 2... ..7 µg chromu), dodać 40 ml wody dwukrotnie destylowanej, 1 ml kwasu solnego, 0,2 ml dwufenylokarbazydu, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Po 10 min zmierzyć absorbancję roztworów na fotokolorymetrze przy długości fali 530 nm w kuwecie grubości 1 cm w odniesieniu do roztworu zerowego (bez dodatku wzorcowego roztworu chromu).

Stosując aparat innego typu niż Spekol należy ustalić wcześniej optymalną długość fali.

Z otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową odkładając na osi rzędnych wartości absorbancji, a na osi odciętych zawartości chromu w mikrogramach w 50 ml roztworu. Do przygotowania skali roztworów wzorcowych nie należy używać roztworów z większą zawartością chromu niż 7 µg/50 ml.

2.10.6.4. Wykonanie oznaczania. Do cylindrycznego rozdzielacza pojemności 25 ml odmierzyć pipetą 10 ml roztworu B, oziębic w mieszaninie wody z lodem, dodać 4 ml roztworu kupferonu i wytrząsać energicznie przez 1 min. Wstawić na 1 min do wody z lodem i ponownie wytrząsać przez 1 min. Następnie dodać 4 ml chloroformu i energicznie wytrząsać przez 1 min. Pozostawić na 5 min do rozdzielenia, po czym warstwę chloroformową usunąć.

Wytrząsanie próbki z ponownie dodanym chloroformem powtarzać aż do otrzymania bezbarwnej warstwy chloroformowej. Po ostatnim oddzieleniu chloroformu, pozostałą ciecz przenieść do wysokiej zlewki pojemności 200 ml i odparować do sucha. Po ostudzeniu suchą pozostałość rozpuścić w 30 ml wody destylowanej, dodać 1 kroplę roztworu nadmanganianu potasu i przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym. Całość zagotować i utrzymywać roztwór w temperaturze wrzenia

przez 15 min. Gdyby w czasie ogrzewania różowe zabarwienie zniknęło, należy dodać jeszcze 1 kroplę nadmanganianu potasu. Po ostudzeniu próby dodać kwasu solnego aż do uzyskania bezbarwnego lub lekkożółtego roztworu.

Zawartość zlewki przesączyć do kolby pomiarowej pojemności 50 ml, dodać 0,2 ml dwufenylokarbazydu, uzupełnić do kreski wodą dwukrotnie destylowaną i dokładnie wymieszać.

Równocześnie przygotować w identyczny sposób próbę zerową pobierając zamiast 10 ml roztworu B, 10 ml zmineralizowanej zerowej próby odczynników wg 2.10.2.3. Po 10 min otrzymany roztwór badany i próby zerowej oznaczyć jednym ze sposobów: na fotokolorymetrze lub wizualnie.

Oznaczając na fotokolorymetrze zmierzyć absorbcję roztworu w warunkach wg 2.10.6.2, z krzywej wzorcowej odczytać ilość μg chromu, odpowiadającą zmierzanej absorbcji.

Oznaczając wizualnie, porównywać zabarwienie roztworu ze skalą roztworów wzorcowych. W tym celu roztwory skali wzorcowej i roztwór badany przenieść do jednakowych probówek szklanych.

Porównanie przeprowadzić nie uzbrojonym okiem, w rozproszonym świetle dziennym lub stosując urządzenie do otrzymywania światła sztucznego wg PN-68/N-02310.

W przypadku wystąpienia zabarwienia wskazującego na wyższą zawartość chromu w badanym roztworze niż $7 \mu\text{g}$ należy powtórzyć oznaczenie ze zmniejszoną ilością badanego roztworu.

Zawartość chromu (X_8) wyrażoną w mg chromu na 1 kg barwnika obliczyć wg wzoru

$$X_8 = \frac{(a - b) \cdot 100}{m \cdot c} \quad (9)$$

w którym:

a — ilość chromu zawarta w próbce roztworu B, wziętej do oznaczania, określona przez porównanie ze skalą wzorcową μg ,

b — ilość chromu zawarta w próbce zerowej, określona przez porównanie ze skalą wzorcową, μg ,

c — ilość roztworu B pobrana do oznaczania, ml,

m — masa barwnika pobrana do mineralizacji, g.

2.10.7. Oznaczanie zawartości miedzi

2.10.7.1. Odczynniki i roztwory

a) Amoniak cz.d.a., roztwór 25-procentowy, o czystości sprawdzonej wg 2.10.4.1 a) i roztwór 2-procentowy.

b) Kwas solny cz.d.a., 1N.

c) Czerwień metylowa cz.d.a., roztwór 0,5-procentowy w alkoholu etylowym.

d) Ditizon cz.d.a., roztwór 0,1-procentowy w chloroformie.

e) Chloroform cz.d.a.

f) Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy cz.d.a., roztwór 0,1-procentowy, przygotowany bezpośrednio przed oznaczaniem.

g) Mieszanina kwasu siarkowego i nadchlorowego, w stosunku 3 : 1.

h) Wzorcowy roztwór miedzi przygotowany następująco: odważyć 0,3928 g świeżo przekrystalizowanego i wysuszonego w eksykatorze nad chlorkiem wapnia, do stałej masy siarczanu miedziowego ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), rozpuścić w niewielkiej ilości wody, przelać do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 4 ml 10-procentowego roztworu kwasu siarkowego i dopełnić wodą do kreski. 10 ml tego roztworu przenieść pipetą do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i dopełnić wodą do kreski. Następnie pobrać 10 ml tego ostatniego roztworu, umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 ml i dopełnić wodą do kreski.

1 ml otrzymanego roztworu zawiera $10 \mu\text{g}$ miedzi.

i) Woda dwukrotnie destylowana.

2.10.7.2. Przygotowanie skali wzorcowej. Do jednakowych probówek ze szkła bezbarwnego odmierzyć pipetą kolejno 0,1; 0,2 ... 1 ml wzorcowego roztworu miedzi (co odpowiada 1, 2, ... $10 \mu\text{g}$ miedzi), uzupełnić do 10 ml wodą dwukrotnie destylowaną, dodać 2 ml roztworu amoniaku, 1 ml roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Do przygotowania skali nie należy używać roztworów z większą zawartością miedzi niż $10 \mu\text{g}$, gdyż wyższe stężenia tworzą zmętnienie utrudniające porównanie.

2.10.7.3. Wykonanie oznaczania (sposobem I) stosować w przypadku, gdy cynk oznaczany będzie metodą polarograficzną z barwnika zmineralizowanego na mokro.

Do cylindrycznego rozdzielacza pojemności 200 ml odmierzyć pipetą 50 ml roztworu B, dodać 1 kroplę roztworu czerwieni metylowej i początkowo stężonym, a następnie 2-procentowym roztworem amoniaku doprowadzić roztwór do pierwszego żółtego zabarwienia. Następnie dodać 2 ml 1N kwasu solnego, 5 ml roztworu ditizonu, 10 ml chloroformu i przez 3 min wstrząsać. Ekstrakcję prowadzić tak długo, aż kolejna warstwa ditizonu (5 ml) z chloroformem (10 ml) nie zmieni swego zabarwienia. Następnie warstwę wodną przemyć kilkoma porcjami chloroformu po 5 ml, aż warstwa chloroformu przestanie zabarwiać się na kolor zielony i pozostawić do oznaczania cynku.

Połączone ekstrakty umieścić w zlewce pojemności 100 ml odparować do sucha. Dodać 1 ml mieszaniny kwasu siarkowego i nadchlorowego, przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać do uzyskania bezbarwnego roztworu, jeżeli zachodzi potrzeba dodać jeszcze raz 1 ml mieszaniny kwasów, po czym zdjąć szkiełko zegarkowe i odparować roztwór do sucha. Suchą pozostałość rozpuścić w kilku ml wody i zobojętnić 1N amoniakiem wobec papierka lakmusowego, następnie przenieść do kolby pojemności 50 ml i uzupełnić wodą do kreski.

Do probówki z bezbarwnego szkła, takiej samej w jakich przygotowano roztwory wzorcowe, odmierzyć pipetą 10 ml badanego roztworu, dodać 2 ml 25-procentowego amoniaku i 1 ml roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Zawartość probówki dokładnie wymieszać i porównać żółte zabarwienie roztworu z równocześnie przygotowaną skalą wzorcową.

Zabarwienie roztworu porównać na białym tle, patrząc z góry na powierzchnię roztworów.

W przypadku wystąpienia zmętnienia wskazującego na wyższą zawartość miedzi w badanym roztworze niż 10 µg, powtórzyć oznaczanie z mniejszą ilością zmineralizowanego roztworu, uzupełniając wodą ilość roztworu w probówce do 10 ml.

Równocześnie przygotować w identyczny sposób próbę zerową dla zbadania czystości odczynników, pobierając zamiast 50 ml roztworu B, 50 ml próby zerowej zmineralizowanych odczynników.

Zawartość miedzi (X_9) wyrażoną w miligramach miedzi na 1 kg barwnika obliczyć wg wzoru

$$X_9 = \frac{(a - b) \cdot 100}{c \cdot m} \quad (10)$$

w którym:

- a — ilość miedzi zawarta w próbce roztworu wziętego do oznaczania, określona przez porównanie ze skalą wzorcową, µg,
- b — ilość miedzi zawarta w próbce zerowej, określona przez porównanie ze skalą wzorcową, µg,
- c — ilość roztworu B pobrana do kolorymetrycznego oznaczania, cm³,
- m — masa barwnika pobrana do mineralizacji, g.

2.10.7.4. Wykonanie oznaczania (sposobem II) stosować w przypadku gdy cynk oznaczany będzie metodą kolorymetryczną z barwnika zmineralizowanego na sucho. Mineralizację barwnika przeprowadzić wg PN-59/A-04013, po czym przenieść zawartość parowniczkę do cylindrycznego rozdzielacza pojemności 200 ml i spłukać parowniczkę 50 ml wody. Następnie dodać 1 kroplę roztworu czerwieni metylowej, a potem 2-procentowego roztworu amoniaku aż do uzyskania pierwszego żółtego zabarwienia roztworu.

Dalej postępować wg 2.10.7.3.

2.10.8. Oznaczanie zawartości cynku — metodą polarograficzną

2.10.8.1. Odczynniki i roztwory

a) Amoniak cz.d.a., roztwór wodny 1 : 1 o czystości sprawdzonej wg 2.10.4.1 a) i roztwór 0,5M.

b) Chlorek amonowy cz.d.a., roztwór 0,5M.

c) Cytrynian amonowy, roztwór przygotowany następująco: odważyć 19,2 g kwasu cytrynowego cz.d.a. rozpuścić w 500 ml wody i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml. Następnie doprowadzić 25-procentowym amoniakiem wobec papierka uniwersalnego do pH = 8,5 i uzupełnić wodą do kreski. Po wymieszaniu roztwór przenieść do rozdzielacza dodać, 20 ml roztworu ditizonu w chloroformie i dobrze wymieszać. Czynność tę powtórzyć kilka razy, aż warstwa ditizonu pozostanie zielona. Nadmiar ditizonu usunąć przez wytrząsanie z chloroformem, aż warstwa chloroformu pozostanie bezbarwna.

d) Mieszanina kwasów — azotowego i nadchlorowego — w stosunku 1 : 1.

e) Ditizon cz.d.a., roztwór 0,1-procentowy w chloroformie.

f) Żelatyna cz.d.a., roztwór 0,5-procentowy.

g) Chloroform cz.d.a.

h) Siarczyn sodowy cz.d.a., roztwór nasycony, przygotowany bezpośrednio przed oznaczaniem.

i) Rtęć destylowana cz.d.a.

j) Woda dwukrotnie destylowana.

k) Wzorcowy roztwór cynku, przygotowany następująco: tlenek cynku cz.d.a., wyprażyć do stałej masy i odważyć 0,1245 g. Przenieść do zlewki pojemności 50 ml, dodać 1,5 ml 20-procentowego roztworu kwasu siarkowego. Po przejściu pierwszej burzliwej reakcji dodać 10 ml wody i umieścić na łaźni wodnej. Ogrzewać do całkowitego rozpuszczenia. Następnie roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić wodą do kreski. 10 ml tego roztworu przenieść pipetą do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i dopełnić do kreski 0,3-procentowym roztworem kwasu siarkowego, po czym zawartość kolby wymieszać.

1 ml roztworu zawiera 100 µg cynku.

2.10.8.2. Sprzęt

a) Polarograf z kompletnym wyposażeniem.

b) Kolba z trzema szybkami zmodyfikowanego aparatu Gorsucha ze szkła marki Pyrex lub Rasotherm. Z braku szkła tej marki można zastosować kolbę ze szkła Silvit, lecz należy w niej zmineralizować kilkakrotnie próbę zerową odczynników i dopiero, gdy ona osiągnie stałą wartość, przystąpić do mineralizowania w niej barwników.

2.10.8.3. Wykonanie oznaczania. Do wodnego roztworu barwnika pozostawionego po wyekstrahowaniu miedzi w cylindrycznym rozdzielaczu wg 2.10.7.3 dodać 50 ml roztworu cytrynianu amonowego i przy pomocy roztworu amoniaku (1 : 1) doprowadzić pH roztworu do $9 \pm 0,5$, wobec papierka uniwersalnego. Następnie dodać 5 ml roztworu ditizonu i 10 ml chloroformu i wytrząsać przez 3 min. Ekstrakcję prowadzić tak długo, aż kolejna warstwa ditizonu z chloroformem będzie miała czyste zielone zabarwienie. Następnie warstwę wodną przemyć chloroformem, kolejnymi porcjami po 5 ml tak długo, aż warstwa chloroformowa przestanie się zabarwiać na kolor zielony. Połączone ekstrakty umieścić w zlewce pojemności 100 ml i odparować do sucha. Dodać 1 ml mieszaniny kwasu azotowego i nadchlorowego, przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać do uzyskania bezbarwnego roztworu (jeżeli zawartość zlewki będzie utrzymywała zabarwienie, należy dodać jeszcze 1 ml mieszaniny kwasów), po czym szkiełko zegarkowe zdjąć i odparować roztwór do sucha. Suchą pozostałość rozpuścić w kilku cm³ wody, całość przenieść do kolby pomiarowej pojemności 25 ml i uzupełnić wodą do kreski.

Do dwóch otwartych naczynek polarograficznych przenieść pipetką po 5 ml roztworu, 5 ml roztworu amoniaku 0,5M i 5 ml roztworu chlorku amonowego oraz 0,2 ml roztworu żelatyny i 0,2 ml roztworu siarczynu sodowego. Do jednego naczynka polarograficznego dodać 0,6 ml wody destylowanej (objętość badanego roztworu wynosi 16 ml), do drugiego naczynka dodać 0,1 ÷ 0,6 ml wzorcowego roztworu cynku (uzupełniając wodą objętość badanego roztworu również do 16 ml).

Po upływie 20 min (od przygotowania roztworów w naczynkach polarograficznych) należy dobrać odpow-

wiednią czułość galwanometru i przeprowadzić oznaczanie polarograficzne w zakresie od $0,8 \div 1,3$ V.

Z każdego roztworu zarejestrować 3 fale i przyjąć jako wynik średnią arytmetyczną.

Zawartość cynku (X_{10}) wyrażoną w miligramach cynku na 1 kg barwnika, obliczyć wg wzoru

$$X_{10} = \frac{(H - h) \cdot c \cdot 100}{(H_1 - H) \cdot m \cdot 2V} \quad (11)$$

w którym:

H — wysokość fali badanego roztworu, mm,

H_1 — wysokość fali badanego roztworu z dodatkiem roztworu wzorcowego, mm,

c — zawartość cynku w roztworze wzorcowym pobranym do naczynka polarograficznego, μg ,

V — objętość badanego roztworu pobrana do naczynka polarograficznego, ml,

m — ilość barwnika pobrana do mineralizacji, g,

h — wysokość fali ślepej próby odczynników.

2.10.9. Oznaczanie zawartości cynku metodą kolorymetryczną wykonać wg PN-59/A-04013.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

Wydanie 3 — stan aktualny: styczeń 1988 — uaktualniono normy związane oraz wprowadzono zmiany:

zmiana 1 — Biuletyn PKN nr 9/1971

zmiana 2 — Biuletyn PKNMiJ nr 10/1979

oraz wykreślono z tablicy barwniki zgodnie z Zarządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 18 października 1985 r. (Mon. Pol. nr 39).