

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NCRMA BRANŻOWA	BN-82
	Sole fosforowe Oznaczanie zawartości fluoru	6016-42.08
		Zamiast BN-74/6016-42 ¹⁾
		Grupa katalogowa 1019

1. WSTĘP

Przedmiotem normy są metody oznaczania zawartości fluoru w solach fosforowych:

- a) potencjometryczna, z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody fluorkowej, dla zawartości od 0,01 do 0,10 mg F w próbce analitycznej,
- b) fotokolorymetryczna, z kompleksonem alizaryny, dla zawartości od 0,005 do 0,025 mg F w próbce analitycznej.

2. METODA POTENCJOMETRYCZNA

2.1. Zasada metody polega na pomiarze potencjału elektrody fluorkowej w zestawie z elektrodą porównawczą, zanurzonych w roztworze badanym. Pomiar potencjału wykonuje się w środowisku buforu cytrynianowego w pH 6,0.

2.2. Aparatura i przyrządy

- a) Elektroda jonoselektywna fluorkowa, np. firmy Orion model 9409A lub produkcji czechosłowackiej Crytur model 0917.
- b) Elektroda porównawcza, np. firmy Orion model 9001 lub kalomelowa produkcji krajowej K-101.
- c) Elektroda szklana.
- d) Jonometr, np. firmy Orion model 407A lub pehametr z rozszerzoną skalą miliwoltową, umożliwiającą odczyt potencjału z dokładnością do 0,5 mV, np. pehametr produkcji krajowej typ N-512.
- e) Mieszadło magnetyczne.

2.3. Odczynniki i roztwory

- a) Bufor cytrynianowy o pH 6,0 przygotowany w następujący sposób: 294 g dwuwodnego cytrynianu sodowego rozpuścić w wodzie, dodać 20 g azotanu potasowego i dopełnić wodą do objętości 1 l. W przypadku obecności osadu lub zmętnienia należy roztwór przesączyć. Następnie dodając kwasu solnego (1, 19) nastawić na pehametrze wartość pH $6 \pm 0,05$, mieszając roztwór na mieszadle magnetycznym.

¹⁾ W zakresie p. 2. 10.

b) Fluorek sodowy, roztwór wzorcowy podstawowy, przygotowany w następujący sposób: 0,5525 g fluorku sodowego, wysuszonego uprzednio w temperaturze 105 °C w ciągu 2 h, rozpuścić w wodzie, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 ml i dopełnić wodą do kreski (roztwór P).

1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,500 mg fluoru.

c) Fluorek sodowy, roztwory wzorcowe rozcieńczone przygotowane w następujący sposób: z roztworu P sporządzić roztwory wzorcowe A_1 , A_2 , A_3 zawierające kolejno: 0,100; 0,200; 0,500 mg fluoru w 10 ml. W tym celu pobrać kolejno 10, 20, 50 ml roztworu P i wodę dopełnić w kolbach pomiarowych do 500 ml.

Z roztworów A_1 , A_2 , A_3 przez dziesięciokrotne rozcieńczanie wodą przygotować roztwory B_1 , B_2 , B_3 zawierające w 10 ml roztworu kolejno: 0,010; 0,020; 0,050 mg fluoru.

Wszystkie roztwory wzorcowe przechowywać w butelkach polietylenowych.

d) Kwas solny (1, 19) i roztwór 1+1.

e) Wodorotlenek sodowy, roztwór 20 % (m/m).

2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Krzywą wzorcową przygotowuje się przy wykonywaniu pomiarów za pomocą pehametru. Do czterech zlewek pojemności 100 ml odmierzyć kolejno po 10 ml roztworów wzorcowych B_1 , B_2 , B_3 , A_1 , dodać po 15 ml wody i 25 ml buforu cytrynianowego. Następnie w roztworach zanurzyć kolejno elektrody (fluorkową wraz z kalomelową) i po podłączeniu pehametru mieszać roztwór 3 min na mieszadle magnetycznym, po czym odczytać potencjał, postępując zgodnie z instrukcją obsługi pehametru. Na podstawie zmierzonych wartości potencjału wykreślić na papierze półlogarytmicznym krzywą wzorcową, odcinając na skali logarytmicznej stężenie fluoru w miligramach, a na skali arytmetycznej - odpowiadające im wartości potencjału w miliwoltach.

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego
Ustanowiona przez Ministra Przemysłu Chemicznego i Lekkiego dnia 10 września 1982 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 października 1983 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 7/1983 poz. 13)

Konieczne jest codzienne sprawdzanie powtarzalności wskazań pehametru. W tym celu zmierzyć potencjał dwóch roztworów wzorcowych mieszczących się w zakresie przygotowanej uprzednio krzywej wzorcowej. W przypadku odchylenia od wartości potencjału w stosunku do pierwotnej krzywej wzorcowej należy ponownie wykreślić krzywą wzorcową.

Przy stosowaniu jonometru należy codziennie nastawić aparat na dwa roztwory wzorcowe A_1 i B_1 , zgodnie z instrukcją obsługi jonometru, odmierzając po 10 ml poszczególnego wzorca, 15 ml wody i 25 ml buforu cytrynianowego.

2.5. Wykonanie oznaczania. 0,5 g badanego produktu, odważonego z dokładnością do 0,0002 g, umieścić w zlewce pojemności 100 ÷ 150 ml i dodać 10 ml roztworu kwasu solnego 1 ÷ 1. Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i mieszać roztwór na mieszadle magnetycznym przy włączonym ogrzewaniu, w temperaturze około 50 °C przez 10 ÷ 15 min. Po ochłodzeniu roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, zobojętnić za pomocą roztworu wodorotlenku sodowego do pH około 4 (wobec papierka uniwersalnego), uzupełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać.

Odmierzyć 25 ml roztworu, dodać 25 ml buforu cytrynianowego, zanurzyć elektrody: fluorkową i kalomelową, podłączyć pehametr i po około 3-minutowym mieszaniu roztworu na mieszadle magnetycznym odczytać potencjał. Zawartość fluoru w miligramach odczytać z uprzednio przygotowanej krzywej wzorcowej.

W przypadku stosowania jonometru zawartość fluoru odczytać wprost ze skali uprzednio wykalibrowanego aparatu.

Zawartość fluoru (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100 \cdot 100}{25 \cdot m_2 \cdot 1000} = \frac{m_1}{m_2 \cdot 2,5} \quad (1)$$

w którym:

m_1 - zawartość fluoru, odczytana z krzywej wzorcowej lub ze skali jonometru, mg,

m_2 - odważka badanego produktu, g.

2.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 10 % wyniku niższego, wyrażonego jako błąd względny.

3. METODA FOTOKOLORYMETRYCZNA

3.1. Zasada metody polega na oddestylowaniu fluoru ze środowiska kwasu siarkowego w obecności krzemionki, a następnie utworzeniu w określonym pH niebiesko zabarwionego kompleksu fluoru z odczynnikami kombinowanymi: komplekson alizaryny + azotan cerawy w obecności acetonu.

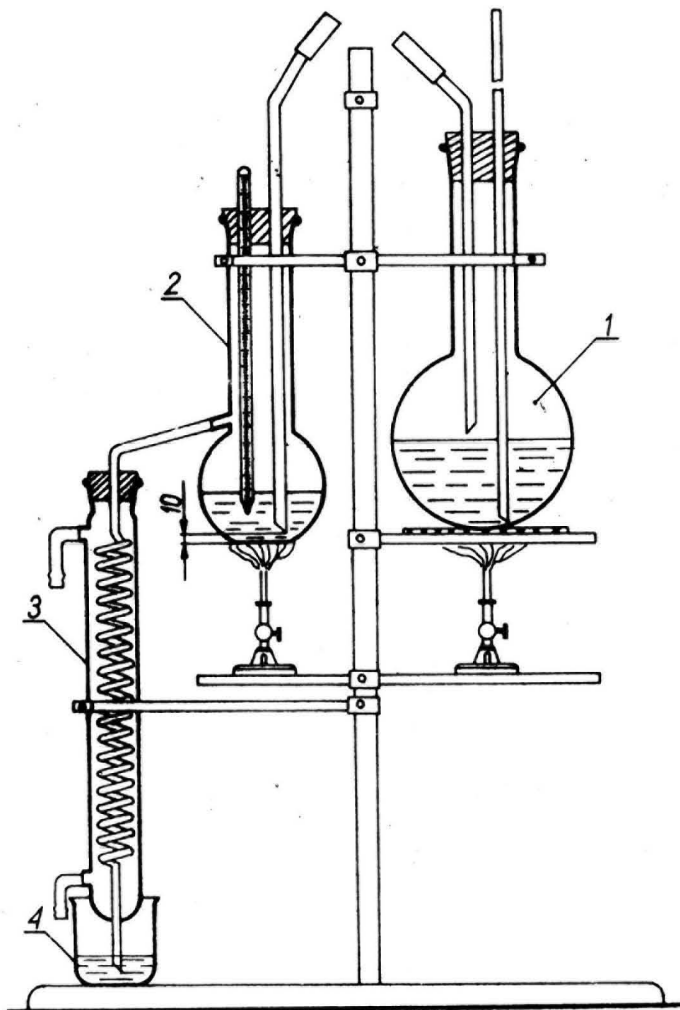
Dodatek acetonu ma na celu zwiększenie trwałości kompleksu i czułości metody.

Pomiar fotokolorymetryczny kompleksu przeprowadza się przy długości fali około 600 nm.

3.2. Aparatura i przyrządy

a) Spektrofotometr lub fotokolorymetr z kuetetami o grubości warstwy absorpcyjnej 5 cm.

b) Zestaw do destylacji fluoru z parą wodną - wg rysunku.



BN-82/6016-42.08

1 - kolba pojemności 1 l do wytwarzania pary wodnej, 2 - kolba destylacyjna pojemności 500 ml, 3 - chłodnica (długość części chłodzącej około 400 mm), 4 - odbieralnik - zlewka pojemności 400 ml

3.3. Odczynniki i roztwory

a) Aceton.

b) Fenolftaleina, roztwór przygotowany wg PN-81/C-06501 p. 2, 2, 17.

c) Fluorek sodowy, roztwór wzorcowy podstawowy przygotowany w następujący sposób: odważyć 0,2210 g fluorku sodowego wysuszonego uprzednio w ciągu 2 h w temperaturze 105 °C, rozpuścić w wodzie, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1 l i uzupełnić wodą do kreski (roztwór P_1).

1 ml tak przygotowanego roztworu podstawowego zawiera 0,100 mg fluoru. Roztwór przechowywać w butelce polietylenowej.

d) Fluorek sodowy, roztwór wzorcowy roboczy przygotowany w następujący sposób: 10 ml roztworu wzorcowego podstawowego P_1 dopełnić wodą do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 1 l. 1 ml roztworu wzorcowego roboczego zawiera 0,001 mg fluoru. Roztwór roboczy należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

e) Krzemionka, wyprażona w temperaturze 1000 °C.

f) Kwas nadchlorowy, roztwór o $c(\text{HClO}_4) = 0,02 \text{ mol/l}$.

g) Kwas siarkowy, roztwór 1+1.

h) Odczynnik kolorymetryczny kombinowany, przygotowany w następujący sposób:

Roztwór I. 60 g octanu sodowego trójwodnego, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, rozpuścić w 200 ml wody, dodać 115 ml kwasu octowego lodowatego, dopełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1 l do kreski i dokładnie wymieszać (roztwór buforowy o pH około 4).

Roztwór II. 0,3850 g kompleksonu alizaryny rozpuścić w jak najmniejszej, dokładnie odmierzonej objętości roztworu amoniaku (0,91). Następnie dodać taką samą objętość kwasu octowego lodowatego. Roztwór dopełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1 l do kreski i dokładnie wymieszać.

Roztwór III. 2,1700 g azotanu cerawego sześciowodnego, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rozpuścić w wodzie. Roztwór rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 250 ml i wymieszać. 50 ml tego roztworu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 l, dodać 2 ml roztworu kwasu azotowego (1+9) i 0,2 g chlorowodoru hydroksyloaminy. Zawartość kolby dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

Roztwór IV. Bezpośrednio przed użyciem odmierzyć do kolby pomiarowej pojemności 250 ml w następującej kolejności: 20 ml roztworu I, 50 ml roztworu III, 100 ml acetonu, 50 ml roztworu II. Zawartość kolby uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

i) Siarczan srebrowy.

j) Wodorotlenek sodowy, roztwór o $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol/l}$.

3.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Krzywą wzorcową należy przygotować każdorazowo jednocześnie z próbkami.

Do sześciu kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć objętości wzorcowego roztworu roboczego fluoru wg tablicy.

Roztwory w kolbach rozcieńczyć wodą do objętości 25 ml i dodać po 0,1 ml roztworu fenoloftaleiny. Zobojętnić roztwory, dodając roztworu wodorotlenku sodowego do uzyskania różowego zabarwienia wskaźnika, a potem roztworu kwasu nadchlorowego od odbarwienia. Następnie dodać 3 ml

Lp.	Objętość roztworu wzorcowego fluoru ml	Odpowiadająca masa fluoru mg
1	0 *	0
2	5,0	0,005
3	10,0	0,010
4	15,0	0,015
5	20,0	0,020
6	25,0	0,025

* Roztwór kompensacyjny.

odczynnika kolorymetrycznego kombinowanego (roztworu IV), uzupełnić roztwory w kolbach wodą do kreski i wymieszać.

Po 20 min zmierzyć absorbancję roztworów barwnych przy długości fali 600 nm w kuwetach o grubości warstwy absorpcyjnej 5 cm, stosując roztwór kompensacyjny jako odświeżnik.

Dla otrzymanych danych wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych wartości absorbancji, a na osi odciętych zawartość fluoru w miligramach.

3.5. Wykonanie oznaczania. Przed przystąpieniem do analizy napełnić kolbę destylacyjną kwasem siarkowym (1+1) do $\frac{3}{4}$ objętości oraz wygotować w ciągu 1÷2 h. Następnie kolbę opróżnić i wypłukać wodą. Zestaw do destylacji z parą wodną przygotować wg rysunku.

5 g próbki, odważonej z dokładnością do 0,001 g, przełożyć ilościowo do kolby destylacyjnej zestawu, dodać 50 ml kwasu siarkowego, 0,2 g krzemionki, a następnie roztwór rozcieńczyć wodą do objętości około 150 ml.

W przypadku obecności w próbce chlorków (np. rzędu 0,1 %) należy do kolby destylacyjnej dodać odpowiednią ilość siarczianu srebra w celu wyeliminowania ich przeszkadzającego działania. Kolbę destylacyjną połączyć z chłodnicą i zamknąć korkiem, w którym znajduje się termometr i rurka doprowadzająca parę wodną, zanurzona w roztworze destylacyjnym w odległości 1 cm od dna kolby.

Do odbieralnika znajdującego się pod chłodnicą wprowadzić 25 ml roztworu wodorotlenku sodowego.

Kolbę do wytwarzania pary wodnej napełnić wodą do $\frac{3}{4}$ objętości, dodać kilka kawałków porcelany i zamknąć korkiem zaopatrzonym w dwie rurki szklane. Jedna z rurek służy do połączenia z kolbą destylacyjną, druga jest rurką bezpieczeństwa.

Po ogrzaniu do wrzenia wody w kolbie do wytwarzania pary wodnej, należy kolbę połączyć z kolbą destylacyjną i obie kolby podgrzewać palnikami gazowymi. Uregulować natężenie dopływu pary wodnej i ogrzewanie kolby destylacyjnej tak, aby czas destylacji wynosił około 90 min, a objętość destylatu około 400 ml. Po osiągnięciu w kolbie destylacyjnej temperatury 150 °C, prowadzić destylację w tej

temperaturze jeszcze w ciągu 20 ÷ 25 min. Po upływie tego czasu należy przerwać ogrzewanie kolby destylacyjnej. Gdy temperatura opadnie do 140 °C przerwać dopływ pary wodnej. Spłukać wodą rurkę chłodnicy i odstawić odbieralnik.

Destylat przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Do kolby pomiarowej pojemności 100 ml pobrać 5 ml roztworu, rozcieńczyć wodą do objętości 25 ml, dodać 0,1 ml roztworu fenoloftaleiny i roztworu kwasu nadchlorowego do odbarwienia wskaźnika. Dalej oznaczanie prowadzić wg 3.4. Zmierzyć wartość absorbancji w odniesieniu do roztworu kompensacyjnego, przygotowanego jak w 3.4.

Zawartość fluoru w miligramach odczytać na podstawie zmierzonej wartości absorbancji; z jednocześnie przygotowanej krzywej wzorcowej.

Równolegle należy wykonać ślepą próbę. W tym celu w świeżo wygotowanej kolbie destylacyjnej należy przeprowa-

dzić destylację w ten sam sposób oraz stosując te same ilości odczynników i taką samą objętość destylatu do oznaczania kolorymetrycznego.

Zawartość fluoru (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 500 \cdot 100}{m_3 \cdot 5 \cdot 1000} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10}{m} \quad (2)$$

w którym:

m_1 - zawartość fluoru w próbce badanej, mg,

m_2 - zawartość fluoru w próbce ślepej, mg,

m_3 - odważka badanego produktu, g.

3.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 20 % wyniku niższego, wyrażonego jako błąd względny.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice.

2. Normy związane

PN-81/C-06501 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów wskaźników

3. Autorzy projektu normy - mgr Lidia Ciba, mgr Zofia Sosin - Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice.