

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-69
	Jasne napełniacze aktywne typu krzemionek i krzemianów Ogólne metody badań	6064-03
		Zamiast BN-63/6064-03
		Grupa katalogowa X 99

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są fizykochemiczne i technologiczne metody badań aktywnych napełniaczy typu krzemionek i krzemianów.

1.2. Zakres stosowania metod. Metody podane w normie należy stosować do badania aktywnych napełniaczy typu krzemionek i krzemianów, stosowanych w przemyśle gumowym.

1.3. Normy związane

- PN-65/C-04205 Guma. Próbki do oznaczania własności mechanicznych przy rozciąganiu
- PN-65/C-04206 Guma. Oznaczanie własności mechanicznych przy rozciąganiu
- PN-66/C-04208 Guma. Oznaczanie podwulkanizowania mieszanek za pomocą aparatu Mooneya
- PN-64/C-04238 Guma. Pomiar twardości metodą Shore'a
- PN-55/C-04254 Guma. Oznaczanie wskaźnika wytrzymałości na rozdzielanie metodą Goodricha
- PN-54/C-04255 Guma. Oznaczanie elastyczności metodą Schob'a
- PN-57/C-04273 Guma. Oznaczanie ścieralności na aparacie Grasselli, typ Metallist
- PN-65/C-04278 Guma. Oznaczanie lepkości za pomocą lepkościomierza wg Mooneya
- PN-58/C-04400 Pigmenty. Pobieranie próbek
- PN-68/C-04519 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości siarczanów w bezbarwnych roztworach metodą turbidymetryczną
- PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników roztworów pomocniczych oraz roztworów do kolorymetrii i nefelometrii
- PN-59/C-24010 Stearyna techniczna
- PN-58/C-81015 Biel cynkowa
- PN-60/C-83030 Przyspieszacze wulkanizacji. Przyspieszcz D
- PN-60/C-83031 Przyspieszacze wulkanizacji. Przyspieszcz DM
- PN-67/C-84033 Siarka mielona
- PN-68/C-94099 Guma. Wytyczne przechowywania i konserwacji wyrobów gumowych
- PN-56/C-96022 Przetwory naftowe. Benzyna do ekstrakcji
- BN-66/7011-23 Metody badań surowców ceramicznych. Pełna analiza chemiczna skaleni, kaolinów i glin szlachetnych

2. BADANIA FIZYKOCHEMICZNE

2.1. Wytyczne ogólne. Do wszystkich czynności analitycznych stosuje się wodę destylowaną - w treści określaną terminem "woda" - oraz odczynniki o stopniu czystości cz.d.a.

2.2. Pobieranie próbek należy przeprowadzać zgodnie z PN-58/C-04400.

2.3. Rodzaje badań

- oznaczanie gęstości,
- oznaczanie zawartości wilgoci,
- oznaczanie strat po prażeniu,
- oznaczanie zawartości krzemionki (SiO_2),
- oznaczanie zawartości tlenku żelazowego (Fe_2O_3),
- oznaczanie zawartości tlenku glinowego (Al_2O_3),
- oznaczanie zawartości tlenku wapniowego (CaO),
- oznaczanie zawartości tlenku magnezowego (MgO),
- oznaczanie zawartości tlenku manganowego (MnO),
- oznaczanie zawartości tlenku miedziowego (CuO),
- oznaczanie zawartości tlenku sodowego (Na_2O),
- oznaczanie zawartości siarczanów (SO_4^{2-}),
- oznaczanie zawartości substancji rozpuszczalnych w wodzie,
- oznaczanie zawartości chlorków (Cl^-),
- oznaczanie odsiewu,
- oznaczanie gęstości nasypowej,
- oznaczanie pH zawiesiny wodnej,
- oznaczanie liczby wodnej,
- oznaczanie adsorpcji n-dwubutyloaminy.

2.4. Sposób wykonania badań**2.4.1. Oznaczanie gęstości****2.4.1.1. Odczynniki i roztwory. Benzen.**

2.4.1.2. Przygotowanie próbki. Badany napełniacz przesiał przez sito o wymiarach boku oczka kwadratowego około 0,25 mm i wysuszyć do stałej masy w temperaturze $100 \div 105^\circ\text{C}$.

2.4.1.3. Wykonanie oznaczania. Zważyć czysty i suchy piknometr pojemności 50 cm^3 z dokładnością do 0,0002 g, a następnie piknometr napełniony benzenem o temperaturze dokładnie 20°C . Po opróżnieniu i wysuszeniu piknomtru wsypać badany napełniacz do około 1/3 objętości piknomtru i zważyć.

Zjednoczenie Przemysłu Gumowego

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego dnia 31 maja 1968 r.
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 stycznia 1970 r.
(Mon. Pol. nr 27/1969 poz. 218)

Wlać około 20 cm³ benzenu i wymieszać ruchem obrotowym do całkowitego zwilżenia napełniacza. Otwarty piknometr z zawartością wstawić do eksykatora próżniowego i wypompowywać z niego powietrze tak długo, aż z napełniacza przestaną wydobywać się pęcherzyki powietrza, co trwa zwykle około 2 godz. Następnie wyjąć piknometr z eksykatora, doprowadzić zawartość do temperatury ściśle 20°C, dopełnić w tej temperaturze benzenem do objętości 50 cm³, zamknąć i zważyć.

Gęstość napełniacza (ρ) obliczyć w g/cm³ wg wzoru

$$\rho = \frac{(m_3 - m_1) \cdot d}{(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)}$$

w którym:

- m_1 - masa pustego piknometru, g,
- m_2 - masa piknometru napełnionego benzenem, g,
- m_3 - masa piknometru z napełniaczem, g,
- m_4 - masa piknometru z napełniaczem po dopełnieniu benzenem, g,
- d - gęstość benzenu w temperaturze 20°C, g/cm³.

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

2.4.2. Oznaczanie zawartości wilgoci

2.4.2.1. Wykonanie oznaczania. W niskim i szerokim naczyniu wagowym, wysuszonym do stałej masy w temperaturze 100 ÷ 105°C, odważyć około 2 g badanego napełniacza z dokładnością do 0,0002 g i suszyć do stałej masy w temperaturze 100 ÷ 105°C. Pierwsze suszenie powinno trwać 2 godz, następnie po 1/2 godz. Przed każdym ważeniem naczynko wraz z zawartością studzić w eksykatorze.

Zawartość wilgoci (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

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

w którym:

- m - odważka napełniacza, g,
- m_1 - masa napełniacza po wysuszeniu, g.

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

2.4.3. Oznaczanie strat po prażeniu

2.4.3.1. Wykonanie oznaczania. W tyglu platynowym lub porcelanowym wyprażonym do stałej masy w temperaturze 1000 ± 50°C odważyć około 2 g badanego napełniacza z dokładnością do 0,0002 g i prażyć do stałej masy w temperaturze 1000 ± 50°C. Przed każdym ważeniem tygiel wraz z zawartością studzić w eksykatorze.

Straty po prażeniu (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m}$$

w którym:

- m - odważka napełniacza, g,
- m_1 - masa napełniacza po wyprażeniu, g.

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

2.4.4. Oznaczanie zawartości krzemionki (SiO₂)

2.4.4.1. Zasada oznaczania. Badany materiał rozkłada się przez stapianie z węglanem sodowym, wydzielając następnie krzemionkę przez odparowywanie z kwasem solnym. Po odsączeniu i wyprażeniu krzemionkę usuwa się przez odparowywanie z kwasem fluorowodorowym, obliczając jej zawartość z różnicy mas przed i po traktowaniu kwasem. Przy badaniu napełniaczy typu krzemionek wstępne operacje stapiania z sodą i odparowywania z kwasem solnym można pominąć.

2.4.4.2. Odczynniki i roztwory

- a) Węglan sodowy bezwodny.
- b) Kwas solny (1,19) i roztwór 1+3.
- c) Azotan srebra około, roztwór 0,1n.
- d) Kwas siarkowy (1,84), roztwór 1+2.
- e) Kwas fluorowodorowy, roztwór 40-procentowy.
- f) Pirosiarczan potasowy.

2.4.4.3. Wykonanie oznaczania. Około 1 g napełniacza odważyć do tygla platynowego z dokładnością do 0,0002 g. Próbkę wymieszać dokładnie z 4 g węglanu sodowego, umieszczając na wierzchu jeszcze około 1 g węglanu. Ogrzewać pod przykryciem początkowo ostrożnie przez 5 ÷ 10 min, a następnie zwiększać stopniowo ogrzewanie, ogrzewając w końcu silnie (w temperaturze 900 ÷ 1000°C, w razie potrzeby 1200°C) do całkowitego stopienia się mieszaniny, co trwa zwykle około 20 min. Unikać zbyt długiego przedłużania ogrzewania w wysokiej temperaturze. Stop ostudzić i wylugować gorącą wodą do parownicy porcelanowej. Tygiel wypłukać roztworem kwasu solnego (1+3), a następnie wodą. Do parownicy wlać 10 cm³ kwasu solnego (1,19) i po rozpuszczeniu stopu odparować roztwór na łaźni wodnej do sucha, a następnie pozostawić do zaniku zapachu kwasu solnego (około 1 godz). Po ochłodzeniu zwilżyć osad 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1,19), dodać 100 cm³ gorącej wody i dokładnie wymieszać. Osad odsączyć przez średni sączek i przemyć gorącą wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy (próbka przesącza może wykazywać tylko słabą opalescencję po dodaniu azotanu srebra). Zebrany przesącz przenieść ilościowo do tej samej parownicy i ponownie odparować na łaźni wodnej do sucha, kontynuując następnie ogrzewanie do zaniku zapachu kwasu solnego (około 1 godz). Osad zwilżyć 5 cm³ roztworu kwasu solnego (1,19), dodać 50 cm³ gorącej wody, przesączyć przez twardy sączek do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³, przemywając osad na sączku gorącą wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy. Przesącz pozostawić do dalszych oznaczeń. Obydwa sączki z osadem umie-

ścić w tyglu platynowym i po spaleniu sączka w możliwie niskiej temperaturze wyprażyć osad w temperaturze $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ do stałej masy (m_1), ważąc z dokładnością do 0,0002 g. Zawartość tygla zwilżyć roztworem kwasu siarkowego, dodać 5 cm³ roztworu kwasu fluorowodorowego i odparować do sucha ogrzewając początkowo na łaźni parowej, a następnie pod koniec na łaźni piaskowej do zaniku par kwasu siarkowego. Tygiel z pozostałością wyprażyć w temperaturze $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ w ciągu 15 min (m_2). Pozostałość w tyglu stopić ostrożnie z 1 ÷ 2 g pirosiarczynu potasowego, stop rozpuścić w roztworze kwasu solnego (1+3) i po ewentualnym przesączeniu dołączyć do przesączu po krzemionce. Uzupełnić zawartość kolby pomiarowej w temperaturze 20°C do kreski wodą (roztwór R_1). W napełniaczach typu krzemionek próbkę można bezpośrednio po odważeniu w tyglu platynowym zwilżyć roztworem kwasu siarkowego, odparować do zaniku par kwasu siarkowego, wyprażyć do stałej masy w temperaturze $1000 \pm 50^\circ\text{C}$, a następnie usunąć krzemionkę przez odparowywanie z fluorowodorem w sposób opisany powyżej. Roztwór R_1 przygotować w tym przypadku przez rozpuszczenie stopionej pozostałości z pirosiarczynem potasowym i rozcieńczenie w kolbie pomiarowej do objętości 250 cm³.

Zawartość krzemionki (X_3) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m}$$

w którym:

- m - odważka napełniacza, g,
- m_1 - masa tygla z osadem po wyprażeniu, g,
- m_2 - masa tygla z pozostałością po odparowaniu z fluorowodorem, g.

2.4.4.4. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 1% wyniku mniejszego.

2.4.5. Oznaczanie zawartości tlenku żelazowego (Fe_2O_3)

2.4.5.1. Zasada oznaczania. W przesączu otrzymanym po oddzieleniu krzemionki oznacza się żelazo kolorymetrycznie przeprowadzając je w barwny związek zespolony z rodankiem.

2.4.5.2. Odczynniki i roztwory

- a) Nadtlenek wodoru, roztwór 3-procentowy (woda utleniona).
- b) Kwas solny, roztwór 2n.
- c) Rodanek amonowy, roztwór 20-procentowy.
- d) Roztwór wzorcowy żelaza - przygotowany wg PN-68/C-06500 p. 3.2.2.57, rozcieńczony w stosunku 1:99. 1 cm³ tego roztworu zawiera 0,00001g Fe^{3+} .

2.4.5.3. Przyrządy. Fotokolorymetr elektryczny.

2.4.5.4. Sporządzanie krzywej wzorcowej. Przygotować serię roztworów do sporządzania krzywej wzorcowej odmierzając z biurety: 2,5; 5; 10; 15; 20 i 25 cm³ wzorcowego roztworu żelaza do kolb

pomiarowych pojemności 50 cm³. Kolejno do każdego z roztworów dodać 2 cm³ roztworu kwasu solnego, 5 cm³ roztworu rodanku amonowego i dopełnić wodą do kreski. Następnie mierzyć na fotokolorymetrze absorpcję poszczególnych roztworów stosując filtr niebieski i kufkę o długości dobranej odpowiednio do zakresu pomiarowego aparatu przy podanych stężeniach. Jako roztwór odniesienia stosować wodę destylowaną. Wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych stężenia żelaza w g/50 cm³, a na osi odciętych odpowiadające im wartości absorpcji, odczytane na skali fotokolorymetru.

2.4.5.5. Wykonanie oznaczania. 10 cm³ roztworu R_1 wg 2.4.4.3 pobrać pipetą do zlewki pojemności 100 cm³, rozcieńczyć wodą do objętości około 20 cm³, dodać kilka kropel wody utlenionej i ogrzewać ostrożnie do wrzenia w ciągu około 5 min. Po ostudzeniu roztwór przenieść do kolby pomiarowej 50 cm³, dodać 2 cm³ roztworu kwasu solnego oraz 5 cm³ roztworu rodanku amonowego i rozcieńczyć do kreski wodą.

Zmierzyć absorpcję światła stosując identyczne warunki jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej i odczytać z krzywej wzorcowej zawartość żelaza w badanym roztworze. W przypadku gdy zakres krzywej nie obejmuje zmierzonej wartości absorpcji, powtórzyć oznaczanie pobierając odpowiednio mniejszą lub większą objętość roztworu R_1 .

Zawartość tlenku żelazowego (X_4) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{a \cdot 1,43 \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot m}$$

w którym:

- a - zawartość żelaza odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- 1,43 - mnożnik do przeliczania żelaza na Fe_2O_3 ,
- V_1 - całkowita objętość roztworu R_1 wg 2.4.4.3, cm³,
- V_2 - objętość części roztworu, R_1 pobranej do oznaczania, cm³,
- m - odważka napełniacza wg 2.4.4.3, g.

2.4.5.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż 10% wyniku mniejszego.

2.4.6. Oznaczanie zawartości tlenku glinowego (Al_2O_3). Z roztworu R_1 otrzymanego w 2.4.4.3 odmierzć pipetą 50 cm³ do kolby stożkowej pojemności 250 cm³ i wykonać oznaczanie wg BN-66/7011-23 p. 2.5.4, stosując 0,02n roztwór wersenianu dwusodowego. W przypadku gdy roztwór po dodaniu kompleksjonianu miedzi i wskaźnika PAN wg BN-66/7011-23 p. 2.5.4.4 nie zabarwi się na fioletowo, należy przed przystąpieniem do miareczkowania dodać kroplami octanu amonowego do pojawienia się barwy fioletowej.

Zawartość tlenku glinowego (X_5) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{a \cdot M \cdot 0,05096 \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot m}$$

w którym:

a - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania wobec PAN, cm^3 ,

M - molowość roztworu wersenianu dwusodowego,

0,05096 - ilość Al_2O_3 odpowiadająca 1 cm^3 1m roztworu wersenianu dwusodowego, g,

V_1 - całkowita objętość roztworu R_1 wg 2.4.4.3, cm^3 ,

V_2 - objętość roztworu R_1 pobrana do oznaczania, cm^3 ,

m - odważka napełniacza wg 2.4.4.3, g.

2.4.7. Oznaczanie zawartości tlenku wapniowego (CaO). Z roztworu R_1 otrzymanego wg 2.4.4.3 pobrać pipetą 50 cm^3 i oznaczyć tlenek wapniowy wg BN-66/7011-23 p. 2.5.5, stosując przy oddzielaniu wodorotlenków żelaza i glinu wg 2.5.5.4 zamiast wody amoniakalnej - 1n roztwór wodorotlenku potasowego.

Zawartość tlenku wapniowego (X_6) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_6 = \frac{a \cdot M \cdot 0,05608 \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot m}$$

w którym:

a - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania wobec kalcesu, cm^3 ,

M - molowość roztworu wersenianu dwusodowego,

0,05608 - ilość CaO odpowiadająca 1 cm^3 1m roztworu wersenianu dwusodowego, g,

V_1 - całkowita objętość roztworu R_1 wg 2.4.4.3, cm^3 ,

V_2 - objętość roztworu R_1 pobrana do oznaczania, cm^3 ,

m - odważka napełniacza wg 2.4.4.3, g.

2.4.8. Oznaczanie zawartości tlenku magnezowego. Z roztworu R_1 otrzymanego wg 2.4.4.3 pobrać pipetą 50 cm^3 i oznaczyć tlenek magnezowy wg BN-66/7011-23 p. 2.5.6.

Zawartość tlenku magnezowego (X_7) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_7 = \frac{(b - a) \cdot M \cdot 0,04032 \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot m}$$

w którym:

b - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania wobec czerni eriochromowej T, cm^3 ,

a - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania wobec kalcesu wg 2.4.7, g,

0,04032 - ilość MgO odpowiadająca 1 cm^3 1m roztworu wersenianu dwusodowego, g,

V_1 - całkowita objętość roztworu R_1 wg 2.4.4.3, cm^3 ,

V_2 - objętość roztworu R_1 pobrana do oznaczania, cm^3 ,

m - odważka napełniacza wg 2.4.4.3, g,

M - molowość roztworu wersenianu dwusodowego.

2.4.9. Oznaczanie zawartości tlenku manganowego (MnO)

2.4.9.1. Zasada oznaczania. Mangan oznacza się kolorymetrycznie po utlenieniu nadjodanem do barwnego jonu nadjomanganowego.

2.4.9.2. Przyrządy. Fotokolorymetr elektryczny

2.4.9.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,19), roztwór 1+1.

b) Kwas azotowy (1,4).

c) Kwas siarkowy (1,84).

d) Kwas fosforowy (1,7).

e) Nadjodan potasowy.

f) Wzorcowy roztwór manganu, przygotowany wg PN-68/C-06500 p. 3.2.1.31, rozcieńczony w stosunku 1:49. Roztwór rozcieńczony należy przygotować w dniu oznaczania. 1 cm^3 roztworu zawiera 0,00002 g Mn^{2+} .

2.4.9.4. Sporządzanie krzywej wzorcowej. Przygotować serię roztworów do sporządzania krzywej wzorcowej odczytując z biurety roztwór wzorcowy w ilości 1 ÷ 10 cm^3 i rozcieńczając go wodą do objętości około 25 cm^3 . Kolejno do każdego z roztworów dodawać 5 cm^3 kwasu siarkowego, 3 cm^3 kwasu fosforowego, 0,4 g nadjodanu potasowego, ogrzać prawie do wrzenia i pozostawić w temperaturze 90 ÷ 100°C na przeciąg 5 ÷ 15 min. Gdy intensywność zabarwienia przestaje wzrastać, roztwór ostudzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 cm^3 i rozcieńczyć do kreski wodą. Zmierzyć kolejno na fotokolorymetrze absorpcję roztworów stosując filtr żółty i kufkę o długości dobranej odpowiednio do zakresu pomiarowego aparatu przy podanych stężeniach. Jako roztwór odniesienia stosować wodę destylowaną. Wykreślić krzywą wzorcową odkładając na osi rzędnych stężenia manganu w g/50 cm^3 , a na osi odciętych odpowiadające im wartości absorpcji odczytane na skali fotokolorymetru.

2.4.9.5. Wykonanie oznaczania. Około 5 g napełniacza odważyć z dokładnością do 0,01 g do zlewki pojemności 250 cm^3 , dodać 20 cm^3 kwasu solnego, 3 cm^3 kwasu azotowego, ogrzać do wrzenia i wytrawiać pod przykryciem na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 20 min co pewien czas mieszając. Następnie zawartość zlewki odparować do sucha. Pozostałość zwilżyć 1 cm^3 kwasu siarkowego, dodać 50 cm^3 gorącej wody i ogrzewać jeszcze pod przykryciem w ciągu 5 min. Nierozpuszczoną pozostałość odsączyć i przemyć gorącą wodą. Do przesączu dodać 5 cm^3 kwasu siarkowego i odparować do ukazania się obfitych białych par. Po ostudzeniu rozcieńczyć wodą do objętości około 40 cm^3 (jeśli w roztworze znajduje się osad, odsączyć go przez mały sączek, przemyć niewielką ilością gorącej wody i doprowa-

dzić roztwór ponownie do objętości 40 cm³ przez odparowanie), dodać 3 cm³ kwasu fosforowego, 0,4 g nadjodanu potasowego i dalej postępować w sposób analogiczny jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Po wykonaniu na fotokolorymetrze pomiaru absorpcji odczytać z krzywej wzorcowej ilość manganu w badanym roztworze.

Zawartość tlenku manganawego (X_8) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_8 = \frac{a \cdot 1,291 \cdot 100}{m} = \frac{a \cdot 129,1}{m}$$

w którym:

- a - ilość manganu odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- 1,291 - mnożnik do przeliczenia manganu na MnO,
- m - odważka napełniacza, g.

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

2.4.10. Oznaczanie zawartości tlenku miedziowego (CuO)

2.4.10.1. Zasada oznaczania. Miedź oznacza się kolorymetrycznie przeprowadzając ją w barwny kompleks dwuetylodwutiokarbaminowy, który ekstrahuje się z roztworu wodnego czterochlorkiem węgla.

2.4.10.2. Przyrządy. Fotokolorymetr elektryczny.

2.4.10.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,19), roztwór 1+1.
- b) Kwas azotowy (1,4).
- c) Kwas siarkowy (1,84).
- d) Wodorotlenek amonowy (0,91).
- e) Kwas cytrynowy, roztwór 50-procentowy.
- f) Wersenian dwusodowy, roztwór 10-procentowy.
- g) Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy, roztwór 0,1-procentowy. Trwałość roztworu przechowywanego w ciemnej butli - 2 tygodnie.
- h) Czterochlorek węgla.
- i) Wzorcowy roztwór miedzi, przygotowany wg PN-68/C-06500 p. 3.2.1.33, rozcieńczony w stosunku 1:99. Roztwór rozcieńczony należy przygotowywać w dniu oznaczania. 1 cm³ tego roztworu zawiera 0,00001 g Cu²⁺.

2.4.10.4. Sporządzanie krzywej wzorcowej. Przygotować serię roztworów odmierzając z biurety roztwór wzorcowy w ilości 1 - 10 cm³ i rozcieńczając go wodą do objętości około 25 cm³. Kolejno do każdego z roztworów dodać 5 cm³ roztworu kwasu cytrynowego, 2 cm³ roztworu wersenianu dwusodowego, zobojętnić amoniakiem dodając 5 cm³ nadmiaru, przenieść do rozdzielacza, dodać 20 cm³ roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i pozostawić na 20 min w ciemnym miejscu. Następnie roztwór w rozdzielaczu wytrząsać w ciągu 2 min z 10 cm³ czterochlorku węgla. Po odstaniu oddzielić warstwę czterochlorku i jeszcze dwukrotnie powtórzyć ekstrakcję 10 cm³ czterochlorku węgla. Połączone ekstrakty dopełnić w kolbie pomiarowej pojemności 50 cm³

do kreski czterochlorkiem węgla. Zmierzyć kolejno na fotokolorymetrze absorpcję poszczególnych roztworów stosując filtr niebieski i kuwetę o długości dobranej odpowiednio do zakresu pomiarowego aparatu przy podanych stężeniach. Jako roztwór odniesienia stosować czterochlorek węgla. Wykreślić krzywą wzorcową odkładając na osi rzędnych stężenia miedzi w g/50 cm³, a na osi odciętych odpowiadające im wartości absorpcji odczytane na skali fotokolorymetru.

2.4.10.5. Wykonanie oznaczania. Około 5 g napełniacza odważyć z dokładnością do 0,01 g do zlewki pojemności 250 cm³, dodać 20 cm³ roztworu kwasu solnego, 3 cm³ kwasu azotowego, ogrzać do wrzenia i wytrawiać pod przykryciem na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 20 min, co pewien czas mieszając. Następnie zawartość zlewki odparować do sucha. Pozostałość zwilżyć 1 cm³ kwasu siarkowego, dodać 50 cm³ gorącej wody i ogrzewać jeszcze pod przykryciem w ciągu 5 min. Nierozpuszczoną pozostałość odsączyć i przemyć gorącą wodą. Przesączyć odparować do objętości około 25 cm³, dodać 5 cm³ roztworu kwasu cytrynowego, 2 cm³ roztworu wersenianu dwusodowego, zobojętnić amoniakiem dodając 5 cm³ nadmiaru, przenieść do rozdzielacza i dalej postępować analogicznie jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Po wykonaniu na fotokolorymetrze pomiaru absorpcji odczytać z krzywej wzorcowej ilość miedzi w badanym roztworze.

Zawartość tlenku miedziowego (X_9) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_9 = \frac{a \cdot 1,252 \cdot 100}{m} = \frac{a \cdot 125,2}{m}$$

w którym:

- a - ilość miedzi odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- 1,252 - mnożnik do przeliczenia miedzi na CuO,
- m - odważka napełniacza, g.

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

2.4.11. Oznaczanie zawartości tlenku sodowego (Na₂O)

2.4.11.1. Zasada oznaczania. Przez ogrzewanie badanej substancji z chlorkiem amonowym i węglanem wapniowym oraz wylugowanie otrzymanej masy wodą otrzymuje się w roztworze alkalia w postaci chlorków razem z pewną ilością chlorku wapniowego, podczas gdy pozostałe metale pozostają głównie w postaci nierozpuszczalnych tlenków, a krzemionka przechodzi w krzemian wapniowy. Sód wytrąca się z roztworu w postaci octanu sodowo-cynkowo-uranylowego NaZn(UO₂)₃·(CH₃COO)₉·6H₂O i oznacza wagowo. Metoda jest odpowiednia do oznaczania zawartości tlenku sodowego powyżej 1%.

2.4.11.2. Odczynniki i roztwory

- a) Chlorek amonowy.
- b) Węglan wapniowy.

c) Kwas octowy, roztwór 10-procentowy.

d) Roztwór octanu cynkowo-uranylowego; przygotowany w następujący sposób.

Roztwór 1. Octan uranylowy $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, roztwór: 77 g octanu uranylowego rozpuścić w mieszaninie $13,3 \text{ cm}^3$ lodowatego kwasu octowego i 410 cm^3 wody, ogrzewając w temperaturze 70°C .

Roztwór 2. Octan cynkowy $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, roztwór: 231 g octanu cynkowego rozpuścić w mieszaninie $6,6 \text{ cm}^3$ lodowatego kwasu octowego i 262 cm^3 wody, ogrzewając w temperaturze 70°C . Zmieszać ze sobą gorące roztwory 1 i 2, dodać 1 cm^3 0,1n roztworu chlorku sodowego, odstawić na 24 godz, doprowadzić do temperatury 20°C i przesączyć; 10 cm^3 tego odczynnika wytrąca około 8 mg Na.

e) Alkohol etylowy 95-procentowy, nasycony w temperaturze 20°C octanem sodowo-cynkowo-uranylowym.

f) Eter etylowy.

2.4.11.3. Wykonanie oznaczania. Około 1 g napełniacza odważonego z dokładnością do 0,0002 g utrzymać w moździerzu agatowym z 1 g chlorku amonowego i 6 g węglanu wapniowego. 0,5 g węglanu wapniowego rozsypać na dnie głębokiego tygla platynowego, na to wysypać przygotowaną mieszaninę i pokryć ją porcją 0,5 g węglanu wapniowego. Przekryty tygiel umieścić w otworze wyciętym w kawałku płytki azbestowej i ogrzewać nad niewielkim płomieniem, zabezpieczonym od przewiewu powietrza, tak aby uchodził tylko amoniak. Gdy zapach amoniaku zaniknie (po około 15 min), ogrzewać silniej do temperatury około 800°C , utrzymując w tej temperaturze przez $40 \div 60$ min. Zawartość tygla przenieść następnie do małej parownicy porcelanowej, spłukując wewnątrz tygla dokładnie $50 \div 75 \text{ cm}^3$ gorącej wody. Wytrawiać na łaźni wodnej aż do całkowitego rozpadnięcia się bryłek, rozgniatając je w razie potrzeby agatowym tłuczkiem. Przesączyć przez lejek ze spiekane szkła do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3 , dodać 2 krople kwasu octowego i dopełnić do kreski wodą. Pobrać pipetą 50 cm^3 tego roztworu i odparować do sucha na łaźni wodnej. Rozpuścić pozostałość w 3 cm^3 wody, dodać 1 kroplę kwasu octowego oraz 50 cm^3 roztworu octanu cynkowo-uranylowego i dokładnie wymieszać. Pozostawić na 1 godz w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Wydzielony osad odsączyć pod słabą próżnią przez zważony tygiel z dnem porowatym, przemyć pięciokrotnie porcjami po 2 cm^3 roztworu odczynnika, a następnie porcjami po 2 cm^3 95-procentowego alkoholu etylowego nasyconego octanem sodowo-cynkowo-uranylowym. Na zakończenie przemyć eterem i przepuszczać jeszcze przez 5 min przez tygiel powietrze w celu wysuszenia go, wytrzeć dokładnie zewnętrzne ścianki tygla, umieścić go w szafce obok wagi (w której powinien znajdować się środek osuszający) i zważyć po upływie 20 min.

Zawartość tlenu sodowego (X_{10}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{10} = \frac{m_1 \cdot 0,0202 \cdot 2 \cdot 100}{m} = \frac{m_1 \cdot 4,04}{m}$$

w którym:

m - odważka napełniacza, g,

m_1 - masa osadu, g,

0,0202 - mnożnik do przeliczenia octanu sodowo-cynkowo-uranylowego na tlenek sodowy (Na_2O).

Jeśli zawartość tlenu sodowego w napełniaczu jest mniejsza niż 1%, należy zastosować do jego oznaczania metodę fotometrii płomieniowej wg BN-66/7011-23 p. 2.5.9.

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

2.4.12. Oznaczanie zawartości siarczanów w przeliczeniu na SO_4

2.4.12.1. Zasada oznaczania. Po wyekstrahowaniu próbki badanego napełniacza kwasem solnym oznaczyć siarczan metodą turbidymetryczną.

2.4.12.2. Wykonanie oznaczania. Około 1 g napełniacza odważyć z dokładnością do 0,0002 g do zlewki pojemności 100 cm^3 , dodać 30 cm^3 kwasu solnego, ogrzać do wrzenia, przenieść po ostudzeniu do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3 i dopełnić do kreski wodą. Po dokładnym wymieszaniu roztwór przesączyć, pobrać pipetą 10 cm^3 przesącza do cylindra Nesslera i oznaczyć siarczan metodą turbidymetryczną wg PN-68/C-04519. Oznaczanie wykonać sposobem B, stosując skalę wzorcową, przygotowaną dla zakresu $0,05 \div 0,2$ mg. W przypadku zbyt silnego zmętnienia wziąć do porównania odpowiednio mniejszą ilość badanego roztworu.

2.4.13. Oznaczanie zawartości substancji rozpuszczalnych w wodzie

2.4.13.1. Wykonanie oznaczania. Około 5 g napełniacza odważyć z dokładnością do 0,01 g do kolby stożkowej pojemności 300 cm^3 , dodać $100 \div 200 \text{ cm}^3$ wody, ogrzewać do wrzenia pod przykryciem w ciągu 15 min, po czym ostudzić do temperatury pokojowej. Zawartość kolby przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3 , dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Po odstaniu się osadu i wyklarowaniu się cieczy roztwór przesączyć przez niezwilżony sączek, odrzucając pierwsze 25 cm^3 przesącza. 100 cm^3 przesącza pobrać pipetą do wysuszonej uprzednio do stałej masy w temperaturze $100 \div 105^\circ\text{C}$ parownicy platynowej, kwarcowej lub szklanej, pozostawiając resztę przesącza do dalszych oznaczeń. Zawartość parownicy odparować na łaźni wodnej, po czym suszyć w temperaturze $100 \div 105^\circ\text{C}$ do stałej masy i zważyć z dokładnością do 0,0002 g. Parownicę wraz z zawartością przed każdym ważeniem studzić w eksykatorze. Jeżeli przesącz jest mętny, należy po pobraniu pipetą 100 cm^3 odparować na łaźni wodnej

do sucha, wysuszyć w suszarce w temperaturze 110°C w ciągu 2 godz. Pozostałość wyekstrahować 50 cm³ gorącej wody i odsączyć do zważonej parownicy, przemywając sączek wodą. Dalej postępować jak podano wyżej.

Zawartość substancji rozpuszczalnych w wodzie (X_{11}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{11} = \frac{m_1 \cdot 2,5 \cdot 100}{m} = \frac{m_1 \cdot 250}{m}$$

w którym:

- m - odważka napełniacza, g,
 m_1 - masa pozostałości po suszeniu, g.

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

2.4.14. Oznaczanie zawartości chlorków

2.4.14.1. Zasada oznaczania. W ekstrakcie wodnym próbki badanego napełniacza oznacza się chlor miareczkowo - metodą Mohra.

2.4.14.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy, roztwór 0,1n.
 b) Węglan wapniowy strącany.
 c) Azotan srebra, roztwór 0,05n,
 d) Chromian potasowy, roztwór 5-procentowy.

2.4.14.3. Wykonanie oznaczania. Pobrać pipetą do kolby stożkowej 100 cm³ przesączu otrzymanego wg 2.4.13.1 i w razie potrzeby zobojętnić roztworem kwasu azotowego. Ewentualny nadmiar kwasu zobojętnić węglanem wapniowym. Dodać 2 cm³ roztworu chromianu potasowego i miareczkować roztworem azotanu srebra do pierwszego, dającego się zauważyć czerwono-brunatnego zabarwienia, nie znikającego przy mieszaniu.

Zawartość chloru (X_{12}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{12} = \frac{V \cdot n \cdot 0,03546 \cdot 2,5 \cdot 100}{m} = \frac{V \cdot n \cdot 8,865}{m}$$

w którym:

- m - odważka próbki napełniacza użytej do oznaczania substancji rozpuszczalnych w wodzie wg 2.4.13.1, g,
 V - objętość roztworu azotanu srebra, zużytego do miareczkowania, cm³,
 n - normalność roztworu azotanu srebra,
 0,03546 - ilość chlorku odpowiadająca 1 cm³ 1n roztworu azotanu srebra, g.

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

2.4.15. Oznaczanie odsiewu

2.4.15.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na wymywaniu odważonej próbki napełniacza przez sita 0,125 oraz 0,063 i zważeniu wysuszonej pozostałości.

2.4.15.2. Odczynniki i roztwory

- a) Alkohol etylowy.
 b) Eter etylowy.

2.4.15.3. Przyrządy

a) Sita tkane o oczkach kwadratowych o wymiarze boku oczka 0,125 i 0,063 mm. Oprawa sit powinna być wykonana z tworzywa nie korodującego pod wpływem wody i powinna mieć średnicę około 75 mm oraz wysokość około 50 mm.

- b) Parownica szklana o średnicy około 200 mm.
 c) Pędzelek o średnicy u nasady 20 mm.

2.4.15.4. Wykonanie oznaczania. Około 3 g badanego napełniacza odważyć z dokładnością do 0,01 g i przenieść ilościowo na sito wysuszone bezpośrednio przed oznaczaniem do stałej masy w temperaturze 100 ÷ 105°C. Napełniacz zwilżyć 10 cm³ alkoholu etylowego dodać około 100 cm³ wody i wymieszać na sicie za pomocą pędzla. Następnie umieścić sito nad zlewem, puścić na nie z kranu strumień wody i starannie mieszać zawartość pędzlem przez około 5 min. Szybkość przepływu wody powinna wynosić 300 ÷ 500 cm³ na minutę, a odległość wylotu kurka lub węża od sita około 20 cm. Gdy większa część napełniacza przejdzie przez sito, wstawić je wraz z pozostałością do parownicy, zawierającej taką ilość wody, aby wysokość jej warstwy nad próbką wynosiła 15 ÷ 20 mm. Parownicę postawić na czarnym papierze. Zanurzony w wodzie napełniacz rozprowadzać pędzlem przez około 20 sek, po czym podnieść sito tak, aby woda mogła spłynąć i czynność tę powtarzać tak długo, zmieniając wodę w parownicy, aż przesącz stanie się klarowny i nie będzie zawierał śladów napełniacza. Wtedy spłukać sito alkoholem etylowym, a następnie eterem etylowym i wysuszyć w temperaturze 100 ÷ 105°C do stałej masy, studząc przed każdym ważeniem w eksykatorze. Puste sito jak również sito z pozostałością ważyć z dokładnością do 0,0002 g. Wykonać oznaczanie kolejno na sitach 0,125 i 0,063.

Zawartość odsiewu (X_{13}) na poszczególnych sitach obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{13} = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

w którym:

- m - odważka napełniacza, g,
 m_1 - masa odsiewu, g.

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

2.4.16. Oznaczanie gęstości nasypowej

2.4.16.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na określeniu gęstości w gramach 1 dm³ luźno nasypanego (nie utrząsionego) napełniacza.

2.4.16.2. Przyrządy

a) Cylinder o wymiarach: wysokość - około 140 mm, średnica - około 30 mm, pojemność całkowita - dokładnie 100 cm³.

b) Lejek szklany o wymiarach: średnica wylotu - około 8 mm, średnica górna - około 80 mm, długość całkowita - około 140 mm, długość nóżki - około 70 mm.

2.4.16.3. Przygotowanie próbki. Próbkę badanego napełniacza wysuszyć do stałej masy w temperaturze $100 \pm 105^{\circ}\text{C}$.

2.4.16.4. Wykonanie oznaczania. Do suchego i czystego cylindra, zważonego z dokładnością do 0,01 g, wsypywać badany napełniacz przez lejek z wysokości 50 mm, licząc od dolnej krawędzi wylotu lejka do górnej krawędzi cylindra, do chwili utworzenia się z napełniacza stożka na cylindrze. Następnie za pomocą gładkiej listewki wyrównać powierzchnię napełniacza równo z górnym brzegiem cylindra. Cylinder w czasie tych operacji nie może ulegać żadnym wstrząsom. Cylinder z napełniaczem zważyć z dokładnością do 0,01 g.

Gęstość nasypową napełniacza (X_{14}) obliczyć w g/dm^3 wg wzoru

$$X_{14} = (m_2 - m_1) \cdot 10$$

w którym:

- m_1 - masa pustego cylindra, g,
 m_2 - masa cylindra z napełniaczem, g.

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

2.4.17. Oznaczanie pH zawiesiny wodnej

2.4.17.1. Przyrządy. Pehametr ze szklaną elektrodą pomiarową.

2.4.17.2. Wykonanie oznaczania. Odważyć w zlewce 5 g napełniacza z dokładnością do 0,01 g, dodać 50 cm^3 wody świeżo przegotowanej, uwolnionej od CO_2 i gotować w ciągu 5 min, przykrywając zlewkę szkiełkiem zegarkowym. Po ostudzeniu oznaczyć pH zawiesiny za pomocą pehametru ze szklaną elektrodą.

2.4.18. Oznaczanie liczby wodnej

2.4.18.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na określeniu najmniejszej ilości wody w cm^3 potrzebnej do wytworzenia jednorodnej pasty ze 100 g badanego napełniacza w postaci sypkiej.

2.4.18.2. Przygotowanie próbki. Badany napełniacz przesiać przez sito o wymiarach boku oczka kwadratowego około 0,25 mm i wysuszyć do stałej masy w temperaturze $100 \pm 105^{\circ}\text{C}$.

2.4.18.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć na szkiełku zegarkowym 1 g napełniacza z dokładnością do 0,001 g i dodawać po kropli z biurety wodę. Po dodaniu każdych 2 ÷ 3 kropli wody rozcierać mieszaninę napełniacza z wodą szklaną łopatką. Dodawanie wody i rozcieranie kontynuować do całkowitego zwilżenia próbki, co uwidocznia się w utworzeniu jednorodnej pasty. Dodanie zbyt dużej kropli wyraźnie zmniejsza zawartość tej pasty.

Liczbę wodną (X_{15}) obliczyć w cm^3 wody na 100 g napełniacza wg wzoru

$$X_{15} = \frac{V \cdot 100}{m}$$

w którym:

- m - odważka napełniacza, g,
 V - objętość użytej do oznaczania wody, cm^3 .

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

2.4.19. Oznaczanie adsorpcji n-dwubutyloaminy (liczby kwasowej)

2.4.19.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na określeniu ilości dwubutyloaminy adsorbowanej na powierzchni napełniacza. Do próbki dodaje się nadmiar n-dwubutyloaminy w roztworze benzynowym, który następnie odmiareczkuje się roztworem kwasu nadchlorowego w lodowatym kwasie octowym. Wielkość adsorpcji wyraża się w postaci liczby kwasowej w miliwalach kwasu nadchlorowego na 1 kg napełniacza.

2.4.19.2. Odczynniki i roztwory

a) Benzyna ekstrakcyjna III lub IV wg PN-56/C-96022.

b) n-Dwubutyloamina, 0,002n roztwór benzynowy: 0,258 g n-dwubutyloaminy rozpuścić w benzynie i dopełnić do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 .

c) Bezwodnik octowy.

d) Kwas octowy lodowaty.

e) Wodorotlenek sodowy, roztwór 2n.

f) Fenoloftaleina, 0,1-procentowy roztwór w 70-procentowym alkoholu etylowym.

g) Kwas nadchlorowy (1,70): 0,01n roztwór w lodowatym kwasie octowym.

Do obliczonej objętości kwasu nadchlorowego (W), w której zawarte jest 1,005 g 100-procentowego HClO_4 wdrożyć odpowiednią ilość bezwodnika octowego (Z) w celu związania wody (Y), zawartej w użytym roztworze nadchlorowego kwasu.

Poszczególne wielkości należy obliczyć następująco: objętość kwasu nadchlorowego (1,70) (W), odpowiadającą zawartości 1,005 g 100-procentowego HClO_4 , obliczyć w cm^3 wg wzoru

$$W = \frac{10}{n}$$

w którym n - normalność kwasu nadchlorowego (1,70) oznaczona uprzednio przez miareczkowanie 2n roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny.

Masę wody (Y) zawartej w W cm^3 kwasu nadchlorowego (1,70) obliczyć w g wg wzoru

$$Y = (W \cdot d) - 1,005$$

w którym d - gęstość kwasu nadchlorowego (1,70), g/cm^3 .

Objętość 100-procentowego bezwodnika octowego

(Z), potrzebna do związania wody o masie Y g, obliczyć w cm^3 wg wzoru

$$Z = \frac{Y \cdot 102,09}{18,016 \cdot 1,082}$$

w którym:

102,09 - masa cząsteczkowa 100-procentowego bezwodnika octowego,

1,082 - gęstość 100-procentowego bezwodnika octowego, g/cm^3 ,

18,016 - masa cząsteczkowa wody.

W przypadku użycia bezwodnika o niższej procentowości należy to w obliczeniach odpowiednio uwzględnić. Przy wkraplaniu bezwodnika należy zarówno kwas, jak i bezwodnik oziębiać lodem, uważając, żeby temperatura nie przekroczyła 15°C . W przypadku podwyższenia się temperatury następuje rozkład kwasu, co przejawia się wystąpieniem żółtego zabarwienia. Odwodniony roztwór kwasu nadchlorowego rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1000 cm^3 lodowatym kwasem octowym. Otrzymany roztwór należy zabezpieczyć przed dostępem wilgoci z powietrza za pomocą U-rurki napełnionej chlorkiem wapniowym.

h) Chloroform.

i) Fiolet krystaliczny - wskaźnik, 0,1-procentowy roztwór w kwasie octowym lodowatym.

2.4.19.3. Przygotowanie próbki. Próbkę badanego napełniacza przesiał przez sito o wymiarach oczka kwadratowego około $0,25 \text{ mm}$ i wysuszyć do stałej masy w temperaturze $100 \div 105^\circ\text{C}$.

2.4.19.4. Wykonanie oznaczania. Oznaczyć zużycie kwasu nadchlorowego na ślepej próbie. W tym celu wprowadzić do kolby stożkowej z długą szyjką 5 cm^3 chloroformu, 2 krople roztworu fioletu krystalicznego i 25 cm^3 roztworu dwubutyloaminy, odmierzone za pomocą pipety. Zawartość kolby miareczkować roztworem kwasu nadchlorowego do zmiany barwy wskaźnika z fioletowej na niebieskozieloną. Do miareczkowania należy używać biurety automatycznej pojemności 10 cm^3 z działką elementarną $0,01 \text{ cm}^3$, zabezpieczając zawartość biurety przed wpływem wilgoci z powietrza za pomocą U-rurki z chlorkiem wapniowym, osadzonej w korku. W celu oznaczenia adsorpcji n-dwubutyloaminy w badanej próbce odważyć $0,25 \text{ g}$ napełniacza z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$ do kolby stożkowej ze szlifem pojemności 250 cm^3 i dodać za pomocą pipety 5 cm^3 roztworu dwubutyloaminy. Roztwór pozostawić na przeciąg 2 godz, mieszając ostrożnie co pewien czas, a następnie przesączyć przez fałdowany sączeł. Pobrać pipetą 25 cm^3 przesącza do kolby stożkowej i zmiareczkować kwasem nadchlorowym w sposób podany dla ślepej próby.

Liczbę kwasową (X_{16}) obliczyć w miliwalach HClO_4 na 1 kg napełniacza wg wzoru

$$X_{16} = (V_1 - V_2) \cdot 80 \quad (\text{dla próbek o masie } 0,25 \text{ g})$$

w którym:

V_1 - objętość $0,01 \text{ n}$ roztworu kwasu nadchlorowe-

go, zużytego do miareczkowania 25 cm^3 roztworu przy ślepej próbie, cm^3 ,

V_2 - objętość $0,01 \text{ n}$ roztworu kwasu nadchlorowego zużytego do miareczkowania 25 cm^3 badanego przesącza, cm^3 .

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

3. BADANIA TECHNOLOGICZNE

3.1. Zasada wykonania badań. Badania polegają na sporządzaniu mieszanki gumowej zawierającej badany napełniacz, oznaczaniu jej własności fizycznych oraz oznaczaniu własności fizycznych zwulkanizowanych próbek.

3.2. Wykonanie mieszanki gumowej

3.2.1. Aparatura

a) Walcarka laboratoryjna o następującej charakterystyce: długość walców, $300 \div 400 \text{ mm}$, średnica walców, $150 \div 200 \text{ mm}$, liczba obrotów na minutę przedniego walca - $25 \div 30$, frykcja - od $1:1,1$ do $1:1,25$.

b) Waga techniczna o dokładności $0,01 \text{ g}$.

3.2.2. Składniki mieszanki

a) Kauczuk typu SBR-1500 zawierający $23,5 \pm 1\%$ związanego styrenu, polimeryzowany wobec mieszaniny kwasów żywicznych w temperaturze około $+5^\circ\text{C}$.

b) Kwas stearynowy wg PN-59/C-24010.

c) Biel cynkowa pieczęć biała wg PN-58/C-81015.

d) Przyspieszacz DM wg PN-60/C-83031.

e) Przyspieszacz D wg PN-60/C-83030.

f) Siarka wg PN-67/C-84033.

g) Glikol dwuetylenowy.

3.2.3. Skład mieszanek gumowych do badania. Mieszanki do badań jasnych napełniaczy powinny mieć skład podany w tablicy.

Lp.	Nazwa składnika	Skład mieszanki do badania		Czas mieszania min
		krzemionki	krzemiany	
		cz.wag. na 100 cz. kauczuku	cz.wag. na 100 cz. kauczuku	
1	Kauczuk SBR-1500	100,0	100,0	3
2	Kwas stearynowy	3,0	2,0	2
3	Glikol dwuetylenowy	3,0	2,0	3
4	Napełniacz	50,0	50,0	10
5	Tlenek cynkowy	5,0	5,0	2
6	Przyspieszacz DM	0,8	1,6	1
7	Przyspieszacz D	1,8	0,3	1
8	Siarka	2,5	2,0	przemieszanie 4
R a z e m:		166,1	162,9	28
Zamiast kauczuku SBR-1500 dopuszcza się stosowanie kauczuku Ker S 3022. Namiar mieszanki laboratoryjnej powinien wynosić około 800 g.				

3.2.4. Przygotowanie składników mieszanki. Sypkie składniki mieszanki przed ich odważeniem po-

winny być przechowywane w warunkach normalnych, tzn. w temperaturze $20 \pm 5^\circ\text{C}$ przy wilgotności względnej powietrza $60 \pm 5\%$ w czasie nie krótszym niż 15 godz, a następnie przesiane przez sito o boku oczka kwadratowego 0,25 mm.

3.2.5. Odważanie składników. Kauczuk odważyć na wadze technicznej z dokładnością do 0,1 g, a pozostałe składniki mieszanki z dokładnością do 0,01 g.

3.2.6. Sporządzanie mieszanki. Należy wykonać następujące czynności:

a) uruchomić walcarkę i ogrzać walce do temperatury $50 \pm 5^\circ\text{C}$,

b) ustawić szczelinę pomiędzy walcami na odległość 0,5 mm,

c) załadować kauczek na walcarkę i przepuścić 2 razy; powiększyć szczelinę do 1,4 mm, utworzyć wstęgę kauczuku opasującą przedni walec i przecinać ją z każdej strony na szerokości $\frac{3}{4}$ wstęgi;

d) wmieszać do kauczuku kwas stearynowy zachowując podany czas mieszania,

e) wmieszać do kauczuku około $\frac{1}{2}$ ilości odważonego napełniacza, powiększyć szczelinę pomiędzy walcami do około 1,6 mm i wmieszać pozostałą ilość napełniacza, a następnie dodać glikol dwuetylenowy; powiększyć szczelinę do 1,9 mm i wstęgę mieszanki nacinać kolejno 3 razy z obu jej brzegów co 30 sek na $\frac{3}{4}$ długości walca przemieszczając nacięty płat na wstęgę nienaciętą,

f) wmieszać pozostałe składniki mieszanki zachowując podaną w tablicy kolejność i czas mieszania,

g) przeciąć wstęgę mieszanki 3-krotnie z każdej strony, zrolować ją i przepuścić przez szczelinę walców 0,8 mm; czynność tę powtórzyć 5-krotnie,

h) zwiększyć szczelinę i wyciągnąć płytę mieszanki o grubości $2 \div 3$ mm,

i) zważyć wykonaną mieszankę, masa mieszanki nie powinna różnić się więcej niż o 1,0% od sumy mas składników mieszanki.

3.2.7. Przechowywanie mieszanki. Mieszankę gumową w postaci płyty rozłożyć na czystej blasze lub na folii z tworzywa sztucznego i przechowywać w pomieszczeniu zaciemnionym w warunkach normalnych co najmniej przez 12 godz i nie dłużej niż 72 godz.

3.3. Oznaczanie fizycznych własności mieszanki gumowej

3.3.1. Oznaczanie lepkości za pomocą aparatu Mooneya wykonać w temperaturze 100°C wg PN-65/C-04278.

3.3.2. Oznaczanie podwulkanizowania mieszanki za pomocą aparatu Mooneya wykonać w temperaturze 130°C wg PN-66/C-04208.

3.4. Wulkanizacja mieszanki gumowej

3.4.1. Aparatura

a) Prasa wulkanizacyjna o ciśnieniu roboczym co

najmniej 20 kg/cm^2 i temperaturze płyt grzejnych $143 \pm 2^\circ\text{C}$.

b) Formy wulkanizacyjne zgodne z wymaganiami wg PN-65/C-04205, PN-64/C-04238, PN-54/C-04255, PN-57/C-04273.

3.4.2. Przygotowanie mieszanki do wulkanizacji. Z mieszanki wyciąć odpowiedniej wielkości płytki do wulkanizacji próbki:

a) do oznaczania własności wytrzymałościowych wg PN-65/C-04205,

b) do oznaczania wytrzymałości na rozdzielanie - wg PN-55/C-04254,

c) do oznaczania twardości - wg PN-64/C-04238,

d) do oznaczania elastyczności wg PN-54/C-04255,

e) do oznaczania ścieralności - wg PN-57/C-04273.

3.4.3. Warunki wulkanizacji. Odważoną ilość mieszanki gumowej umieścić w gniazdach formy uprzednio ogrzanej do temperatury wulkanizacji. Czas napełniania formy nie powinien wynosić więcej niż 2 min.

Płytki do oznaczania własności wytrzymałościowych wulkanizować w formach ogrzanych do temperatury $143 \pm 2^\circ\text{C}$ w ciągu 5, 10, 15, 20, 30, 40 i 60 min.

Płytki do oznaczania wytrzymałości na rozdzielanie wulkanizować w czasie uznanym za optymalny na podstawie badań własności wytrzymałościowych próbek wulkanizowanych w różnych czasach.

Płytki do oznaczania twardości, elastyczności i ścieralności wulkanizować w czasie o 5 min dłuższym od optymalnego czasu wulkanizacji.

Czas wulkanizacji próbek mierzy się od chwili uzyskania ciśnienia prasy 20 kg/cm^2 do momentu otwarcia zaworu ciśnieniowego.

Przez cały czas wulkanizacji próbek ciśnienie prasy na formę powinno być stałe i wynosić co najmniej 20 kg/cm^2 . Do obliczeń siły nacisku prasy przyjmuje się całkowitą powierzchnię przekroju formy.

Po otwarciu prasy i wyjęciu próbek należy natychmiast zanurzyć je w zimnej wodzie, na okres 5 min. Czas od chwili otwarcia zaworu ciśnieniowego do chwili zanurzenia próbek w wodzie nie powinien być dłuższy niż 3 min.

3.4.4. Przechowywanie próbek wulkanizowanych zgodnie z wymaganiami PN-68/C-94099.

3.5. Oznaczanie własności fizycznych wulkanizatów

3.5.1. Oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie. modułu przy wydłużeniu 100 i 300% wydłużenia względnego przy rozerwaniu i wydłużenia trwałego wykonać wg PN-65/C-04206.

3.5.2. Oznaczanie twardości wykonać wg PN-64/C-04238.

3.5.3. Oznaczanie elastyczności wykonać wg PN-54/C-04255.

3.5.4. Oznaczanie wytrzymałości na rozdzielanie wykonać wg PN-55/C-04254.

3.5.5. Oznaczanie ścieralności wykonać wg PN-57/C-04273.

4. PROTOKÓŁ

Protokół z badań powinien zawierać następujące dane:

a) nazwę napełniacza, nazwę producenta, datę

produkcji lub datę i miejsce pobrania próbki napełniacza itp.,

b) zestawienie wyników badań fizykochemicznych napełniacza oraz badań fizycznych mieszanek i wulkanizatów, zawierających ten napełniacz wg ustalonych w niniejszej normie metod badań,

c) datę rozpoczęcia i zakończenia badań,

d) nazwę instytucji, w której wykonano badania, oraz imię, nazwisko i podpis wykonawcy.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-69/6064-03

Istotne zmiany w stosunku do BN-63/6064-03

w zakresie badań fizykochemicznych

a) wprowadzono stapianie napełniacza z sodą zamiast rozkładu kwasem nadchlorowym,

b) do oznaczania strat po prażeniu wprowadzono temperaturę $1000 \pm 50^{\circ}\text{C}$ zamiast 650°C ,

c) unowocześniono metody oznaczania tlenków: żelaza, glinu, wapnia, magnezu, manganu i miedzi,

d) do oznaczania małych zawartości tlenku sodu wprowadzono metodę fotometrii płomieniowej,

e) wprowadzono zasadę oznaczania odsiewu na dwóch siatach zamiast na jednym,

f) usunięto następujące oznaczania:

- sumarycznej zawartości glinu i żelaza w przeliczeniu na tlenki,

- zawartości żelaza rozpuszczalnego w kwasach w przeliczeniu na tlenek,

- zawartości fluoru,

- ciężaru usypowego.

w zakresie badań technologicznych

a) zmieniono skład mieszanki do badań, uwzględniając w niej aktualnie dostępne w Polsce surowce,

b) podano reżim mieszania i czas wulkanizacji mieszanek,

c) podano charakterystykę aparatury do badań,

d) wprowadzono bardziej szczegółowe opisy wykonania, wulkanizacji oraz badania mieszanek i wulkanizatów.