

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-79
	Odczynniki	6191-151
	Tlenek bizmutawy	Grupa katalogowa X 51

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest tlenek bizmutawy stosowany jako odczynnik chemiczny.

Tlenek bizmutawy ma:

- a) wzór chemiczny Bi_2O_3 ,
- b) masę cząsteczkową 465,96.

1.2. Zakres stosowania normy. Normę należy stosować w zakresie produkcji i obrotu.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości głównego składnika i zanieczyszczeń, w normie ustala się dwa gatunki tlenku bizmutawego, oznaczone:

- cz. d. a. - czysty do analizy,
- cz. - czysty.

2.2. Przykład oznaczenia tlenku bizmutawego czystego do analizy:

TLENEK BIZMUTAWY cz. d. a. BN-79/6191-151

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Tlenek bizmutawy powinien mieć postać jasnożółtego proszku nierozpuszczalnego w wodzie, rozpuszczalnego w kwasie solnym i azotowym.

3.2. Wymagania fizyczne i chemiczne - wg tabl. 1.

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

Tlenek bizmutawy należy pakować, przechowywać i transportować zgodnie z PN-70/C-80001. Rodzaj opakowania: słoiki szklane z doszlifowanym korkiem, słoiki szklane z nakrętką z tworzywa sztucznego i podkładką polietylenową.

Masę opakowań netto: 100 g, 250 g, 500 g.

Na życzenie odbiorców, dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowań, jeżeli przeprowadzone próby wykażą, że zabezpieczono produkt w sposób nie gorszy od podanych opakowań.

Tablica 1

Wymagania	Gatunki	
	cz. d. a.	cz.
a) Zawartość tlenku bizmutawego (Bi_2O_3), %, nie mniej niż	99	99,0
b) Substancji nierozpuszczalnych w kwasie azotowym, %, nie więcej niż	0,005	0,01
c) Chlorków (Cl^-), %, nie więcej niż	0,005	0,01
d) Siarczanów (SO_4^{2-}), %, nie więcej niż	0,01	0,01
e) Azotu ogólnego (N), %, nie więcej niż	0,01	0,02
f) Żelaza (Fe^{3+}), %, nie więcej niż	0,003	0,005
g) Miedzi (Cu^{2+}), %, nie więcej niż	0,002	0,01
h) Ołowiu (Pb^{2+}), %, nie więcej niż	0,01	0,01
i) Magnezu (Mg^{2+}), %, nie więcej niż	0,003	0,005
j) Wapnia sodu i potasu ($\text{Ca}+\text{Na}+\text{K}$), %, nie więcej niż	0,05	0,1
k) Arsenu (As), %, nie więcej niż	0,001	0,001

5. BADANIA5.1. Rodzaje badań

- a) oznaczanie zawartości tlenku bizmutawego (3.2a),
- b) oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w kwasie azotowym (3.2b),
- c) oznaczanie zawartości chlorków (3.2c),
- d) oznaczanie zawartości siarczanów (3.2d),
- e) oznaczanie zawartości azotu ogólnego (3.2e),
- f) oznaczanie zawartości żelaza (3.2f),
- g) oznaczanie zawartości miedzi (3.2g),
- h) oznaczanie zawartości ołowiu (3.2h),
- i) oznaczanie zawartości magnezu (3.2i),
- j) oznaczanie zawartości wapnia, potasu i sodu (3.2j),
- k) oznaczanie zawartości arsenu (3.2k).

5.2. Pobieranie próbek. Przy pobieraniu próbek odczynnika cz. d. a., należy stosować wytyczne wg PN-70/C-80047. Średnia próbka laboratoryjna nie powinna być mniejsza niż 240 g.

Zgłoszona przez Polskie Odczynniki Chemiczne
Ustanowiona przez Dyrektora Przedsiębiorstwa Przemysłowo-Handlowego Polskie Odczynniki Chemiczne
dnia 30 kwietnia 1979 r. jako norma obowiązująca od dnia 1 kwietnia 1980 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 26/1979 poz. 119)

Przy pobieraniu próbek odczynnika w gatunku cz., należy stosować wytyczne wg PN-67/C-04500, przyjmując:

- wielkość partii – najwyżej 500 kg;
- wielkość próbki pierwotnej – 200 g;
- liczbę próbek jednostkowych – wg tabl. 2;

Tablica 2

Liczba opakowań jednostkowych w partii	Liczba próbek jednostkowych
do 15	5
16 ÷ 25	7
26 ÷ 63	8
64 ÷ 160	9
powyżej 160	10

d) wielkość próbki ogólnej równa iloczynowi wielkości próbki pierwotnej i liczby próbek jednostkowych.

5.3. Oznaczanie zawartości tlenku bizmutowego (Bi_2O_3)

5.3.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy cz. d. a. (1,4).
- Wersenian dwusodowy cz. d. a., roztwór ściśle 0,05M, przygotowany wg PN-68/C-04950.
- Fiolet pirokatechinowy – wskaźnik, 0,1-procentowy roztwór wodny.

5.3.2. Wykonanie oznaczania. 0,400 g badanego tlenku bizmutowego rozpuścić w 3 cm³ kwasu azotowego (w razie potrzeby lekko podgrzewać) i rozcieńczyć wodą do objętości 400 cm³. Do roztworu dodać 3÷4 kropli fioletu pirokatechinowego i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia z niebieskiego na żółte.

Zawartość tlenku bizmutowego (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot 0,01165 \cdot 100}{m} = \frac{V \cdot 1,165}{m} \quad (1)$$

w którym:

- V – objętość ściśle 0,05M roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania (cm³),
 m – odważka badanego tlenku bizmutowego (g),
 0,01165 – ilość tlenku bizmutowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,05M roztworu wersenianu dwusodowego.

5.3.3. Oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w kwasie azotowym

5.3.3.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy cz. d. a. (1,4).
- Kwas azotowy cz. d. a. (1,15).

5.3.3.2. Wykonanie oznaczania. 50,00 g badanego tlenku bizmutowego rozpuścić, ogrzewając w 100 cm³ kwasu azotowego cz. d. a. (1,4), rozpuścić roztwór wodą do 400 cm³ i wykonać oznaczenie wg PN-68/C-04517.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w kwasie azotowym (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{a \cdot 100}{m_1} \quad (2)$$

w którym:

- a – masa wysuszonej pozostałości, g,
 m_1 – odważka badanego tlenku bizmutowego, g.

5.3.4. Oznaczanie zawartości chlorków (Cl^-)

5.3.4.1. Odczynniki i roztwory – wg PN-68/C-04518 p. 2.3.

5.3.4.2. Wykonanie oznaczania. 0,5 g badanego tlenku bizmutowego rozpuścić przez łagodne ogrzewanie w 5 cm³ kwasu azotowego cz. d. a. (1,4). Po oziębieniu rozcieńczyć wodą do 50 cm³ i wykonać oznaczenie wg PN-68/C-04518.

Badany tlenek bizmutawy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstała po 10 min opalizacja nie będzie intensywniejsza od opalizacji roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie i zawierającego te same ilości odczynników oraz:

- dla odczynnika cz. d. a. – 0,025 mg Cl^- ,
 dla odczynnika cz. – 0,05 mg Cl^- .

5.3.5. Oznaczanie zawartości siarczanów (SO_4^{2-})

5.3.5.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny cz. d. a. (1,19) i (1,12).
- Amoniak cz. d. a. 10-procentowy roztwór.
- Węglan sodowy bezwodny cz. d. a.
- Chlorek barowy cz. d. a., 10-procentowy roztwór.
- Roztwór wzorcowy zawierający jony SO_4^{2-} , przygotowany wg PN-68/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 10:990. 1 cm³ rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg SO_4^{2-} .

5.3.5.2. Wykonanie oznaczania. 2,00 g badanego tlenku bizmutowego rozpuścić w 5 cm³ kwasu solnego (1,19), rozcieńczyć wodą do objętości 80 cm³, dodać 20 cm³ amoniaku i przesączyć po upływie 20 min. 50 cm³ przesączu (1,00 g) odparować do sucha z 0,5 g węglanu sodowego i przeprażyć lekko do odpędzenia soli amonowych.

Pozostałość rozpuścić w 20 cm³ wody, zobojętnić kwasem solnym (1,12) i przesączyć w razie potrzeby, dodać 0,2 cm³ kwasu solnego, rozcieńczyć wodą do 40 cm³ i dodać 2 cm³ chlorku barowego.

Badany tlenek bizmutawy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zmętnienie powstałe w roztworze badanym po upływie 1 h nie będzie intensywniejsze niż zmętnienie roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie i zawierającego

rającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz:

- dla odczynnika cz. d. a. - 0,1 mg SO_4^{2-} ,
dla odczynnika cz. - 0,1 mg SO_4^{2-} .

5.3.6. Oznaczanie zawartości azotu ogólnego (N)

5.3.6.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny cz. d. a. (1,18).
b) Fenoloftaleina - wskaźnik, 1-procentowy roztwór alkoholowy.
c) Wodorotlenek sodowy cz. d. a., 10-procentowy roztwór nie zawierający związków azotu, przygotowany wg PN-68/C-06500.

5.3.6.2. Wykonanie oznaczania. 0,500 g badanego tlenku bizmutowego rozpuścić w 4 cm³ kwasu solnego w kolbie aparatu destylacyjnego, dodać 1 kroplę roztworu fenoloftaleiny i zobojętnić roztworem wodorotlenku sodowego.

Objętość roztworu uzupełnić wodą do 100 cm³ i wykonać oznaczanie zawartości azotu wg PN-68/C-04527 p. 2.3, za pomocą destylacji w aparacie B.

Do roztworu porównawczego dodać:

- dla odczynnika cz. d. a. - 0,05 mg N,
dla odczynnika cz. - 0,1 mg N.

5.3.7. Oznaczanie zawartości żelaza, miedzi, ołowiu i magnezu

5.3.7.1. Odczynniki i materiały pomocnicze

- a) Proszek grafitowy spektralnie cz. SU 601.
b) Chlorek sodowy spektralnie cz.
c) Tlenek żelaza, miedzi, ołowiu i magnezu spektralnie cz.
d) Tlenek bizmutowy spektralnie cz.
e) Wywoływacz ID-2 rozcieńczony przed użyciem wodą w stosunku 1:2.
f) Utrwalacz zwykły kwaśny, przygotowany w następujący sposób: rozpuścić kolejno w 500 cm³ wody destylowanej 400 g tiosiarczanu sodowego i 25 pirosiarczyny potasowej, uzupełnić objętość roztworu wodą do 1000 cm³ i wymieszać.
g) Alkohol etylowy 96-procentowy cz. d. a.
h) Mieszanina zawierająca 20 % proszku grafitowego, 5 % chlorku sodowego i 75 % tlenku bizmutowego, przygotowana w następujący sposób: odważyć 4,000 g proszku grafitowego SU 601, 1,000 g chlorku sodowego spektralnie cz. i 15,000 g Bi_2O_3 spektralnie cz. Odważki przenieść ilościowo do moździerza agatowego i ucierać z dodatkiem 5 cm³ alkoholu etylowego przez 2 h, następnie wysuszyć w temperaturze 80°C. Przygotowaną mieszaninę przechowywać w szczelnie zamkniętym naczynku z polietylenu.
j) Elektrody grafitowe spektralnie cz. np. produkcji CSRS typ SU 316 i SU 202 o średnicy 6 mm. (SU 316 o głę-

bokości kraterka 2,5 mm SU 202 z zakończeniem stożkowym).

k) Płyty fotograficzne Agfa Gevaert 34B50.

l) Waga torsyjna.

5.3.7.2. Aparatura

- a) Spektrograf kwarcowy średniej dyspersji.
b) Generator łuku prądu stałego.
c) Mikrofotometr nierejestrujący.
d) Spektroprojektor.

5.3.7.3. Przygotowanie próbek wzorcowych. Ze świeżo przeprażonych tlenków metali odważyć następujące ilości:

CuO	25 mg	prażonego w temperaturze około 600°C
PbO	21 mg	prażonego w temperaturze około 400°C
Fe_2O_3	28 mg	prażonego w temperaturze około 600°C
MgO	34 mg	prażonego w temperaturze około 1000°C
		108 mg

Odważki przenieść ilościowo do moździerza agatowego, rozetrzeć, dodać 1,392 g Bi_2O_3 , 0,100 mg NaCl i 0,400 g proszku grafitowego. Całość ucierać z dodatkiem 2 cm³ alkoholu etylowego przez 2 h, następnie wysuszyć w ciągu 10 min w temperaturze 70÷80°C. Otrzymany wzorec podstawowy zawiera 1 % Fe, Cu, Pb, Mg.

Wzorec podstawowy przechowywać w szczelnie zamkniętym naczynku z polietylenu.

Serię rozcieńczonych wzorców roboczych o zakresie stężeń Fe, Cu, Mg, Pb $1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ % przygotować przez kolejne rozcieńczenie wzorca podstawowego mieszaniną otrzymaną zgodnie z 5.3.7.1 - wg tabl. 3.

Tablica 3

Nr wzorca	Wzorec wyjściowy o zawartości pierwiastków %	Odważka wzorca wyjściowego g	Odważka mieszaniny g	Stężenie pierwiastków w otrzymanym wzorcu %
W-1	1	0,500	4,500	$1 \cdot 10^{-1}$
W-2	$1 \cdot 10^{-1}$	0,500	4,500	$1 \cdot 10^{-2}$
W-3	$1 \cdot 10^{-1}$	0,150	4,850	$3 \cdot 10^{-3}$
W-4	$1 \cdot 10^{-2}$	0,500	4,500	$1 \cdot 10^{-3}$
W-5	$1 \cdot 10^{-3}$	0,500	4,500	$1 \cdot 10^{-4}$

Do podanych w tabl. 3 ilości wzorców mieszaniny dodać 2 cm³ alkoholu etylowego i ucierać w moździerzu agatowym w ciągu 2 g, następnie wysuszyć w temperaturze 70 ÷ 80°C.

Przygotowane wzorce przechowywać w szczelnie zamkniętych naczynkach z polietylenu.

W celu przygotowania krzywej wzorcowej, odważyć po 50 mg wzorców, począwszy od W-5 do W-1, przenieść ilościowo do kraterków elektrod grafitowych, uprzednio wypalonych w łuku prądu stałego o natężeniu 6 A w ciągu 15 s.

Elektrody z próbkami wzorcowymi przechowywać do momentu wzbudzenia w kasecie z pleksi.

5.3.7.4. Przygotowanie próbki badanej. 0,7500 g badanego tlenku bizmutawego przenieść ilościowo do moździerza agatowego, dodać 0,2 g proszku grafitowego, 0,050 g chlorku sodowego. Całość ucierać przez 10 min. 50 mg otrzymanej mieszaniny przenieść ilościowo do karterka elektrody grafitowej, uprzednio przedpalonej w ciągu 15 s w łuku prądu stałego o natężeniu 6 A.

5.3.7.5. Wykonanie oznaczania. Ekspozować kolejno na jedną płytę fotograficzną widmo badanych próbek i próbek wzorcowych w następujących warunkach:

wzbudzenie – łuk prądu stałego o natężeniu 9 A,
odległość między elektrodami 3 mm,
przesłona pośrednia 3,2 mm,
układ optyczny spektrografu – trójsoczewkowe oświetlenie szczeliny,
szerokość szczeliny 0,015 mm,
osłabiacz trójstopniowy o przepuszczalności 10, 50 i 100 %,

czas ekspozycji 50 s,
elektroda dolna (z kraterkiem) anoda (+),
elektroda górna (z zakończeniem stożkowym) katoda (-).

W celu otrzymania dokładniejszych wyników wykonać trzy ekspozycje badanej próbki.

Naświetloną płytę fotograficzną wywołać. Czas wywoływania – 4 min. Utrwalać przez 10 min, wypłukać i wysuszyć.

W otrzymanych widmach próbek badanych i próbek wzorcowych wyznaczyć następujące linie analityczne:

Fe 271,9025 nm,
Mg 279,553 nm,
Cu 324,754 nm,
Pb 283,3069 nm.

Zmierzyć zaczernienie linii analitycznych przy odpowiednio drobnej przepuszczalności w widmie próbek badanych oraz próbek wzorcowych. Z otrzymanych pomiarów zaczernień linii analitycznych dla poszczególnych pierwiastków wykreślić krzywe analityczne w układzie $S, \lg c$

w którym:

S – zaczernienie linii analitycznych poszczególnych pierwiastków,

$\lg c$ – logarytm stężenia danego pierwiastka w próbkach wzorcowych, %.

Na podstawie średnich zaczernień S poszczególnych pierwiastków w próbce badanej, odczytać z odpowiednich krzywych analitycznych stężenie oznaczonych pierwiastków. Logarytm otrzymanych wartości stanowi procentowe stężenie poszczególnych oznaczanych pierwiastków w badanym tlenku bizmutawym.

Błąd standardowy wynosi dla Fe 16 %, Mg 13 %, Cu 15 %, Pb 12 %.

5.3.8. Oznaczanie zawartości sodu, potasu i wapnia

5.3.8.1. Aparatura – wg PN-68/C-04953.

5.3.8.2. Odczynniki i roztwory – wg PN-68/C-04953.

5.3.8.3. Wykonanie oznaczania. 1,000 g badanego tlenku bizmutawego rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³, w niewielkiej ilości wody destylowanej, dodać 2,5 cm³ kwasu azotowego (1,4), mieszać do całkowitego rozpuszczenia się próbki, uzupełnić objętość roztworu wodą destylowaną do kreski i wymieszać.

Wykonać oznaczanie wg PN-68/C-04953 sposobem B, stosując następujące filtry selektywne dla:

sodu (Na) – 59,
potasu (K) – 77,
wapnia (Ca) – 63.

Po rozpyleniu roztworu badanego, rozpylić 5-procentowy roztwór kwasu azotowego w celu przemycia fotometru.

Zawartość sodu (X_3) w badanym tlenku bizmutawym obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{b_1 \cdot 100}{g} \quad (3)$$

w którym:

b_1 – stężenie sodu odczytane z krzywej wzorcowej, %,
 g – odważka badanego tlenku bizmutawego, g (1 g).

Zawartość potasu (X_4) w badanym tlenku bizmutawym obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{b_2 \cdot 100}{g} \quad (4)$$

w którym:

b_2 – stężenie potasu odczytane z krzywej wzorcowej, %,
 g – odważka badanego tlenku bizmutawego, g.

Zawartość wapnia (X_5) w badanym tlenku bizmutawym obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{b_3 \cdot 100}{g} \quad (5)$$

w którym:

b_3 – stężenie wapnia odczytane z krzywej wzorcowej w procentach,
 g – odważka badanego tlenku bizmutawego, g.

5.3.8.4. Obliczanie sumy zawartości wapnia, potasu i sodu w badanym tlenku bizmutawym. Zawartość wapnia, potasu i sodu w badanym tlenku bizmutawym obliczyć w procentach (Y) wg wzoru

$$Y = X_5 + X_4 + X_3 \quad (6)$$

w którym:

X_5 – zawartość wapnia obliczona wg 5.3.8.3,
 X_4 – zawartość potasu obliczona wg 5.3.8.3,
 X_3 – zawartość sodu obliczona wg 5.3.8.3.

5.3.9. Oznaczanie zawartości arsenu (As^{3+})5.3.9.1. Odczynniki i roztwory - wg PN-75/C-04511

p. 2. 3.

5.3.9.2. Przygotowanie krzywej wzorcowej - wg PN-75/C-04511.

5.3.9.3. Wykonanie oznaczania. 1,00 g badanego tlenku bizmutawego rozpuścić w 2 cm³ gorącego kwasu solnego cz. d. a. (1, 18) i rozcieńczyć 40 cm³ wody i wykonać oznaczenie wg PN-75/C-04511 p. 2. 5.

Zawartość arsenu, w miligramach, w próbce analitycznej, odczytać z krzywej wzorcowej.

Oddzielnie należy wykonać próbkę kontrolną ze wszystkimi odczynnikami, używanymi przy przygotowaniu próbki analitycznej do oznaczania arsenu.

Otrzymaną zawartość arsenu w próbce kontrolnej należy odjąć od zawartości arsenu w próbce analitycznej.

Dopuszcza się oznaczanie arsenu metodą Gutzeita wg Farmakopei Polskiej IV - metoda II.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice.

2. Normy i dokumenty związane

PN-67/C-04500 Produkty chemiczne. Wytyczne pobierania i przygotowania próbek

PN-75/C-04511 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości arsenu

PN-68/C-04517 Chemiczne badania i próby. Oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie w produktach chemicznych

PN-68/C-04518 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości chlorków w bezbarwnych roztworach metodą turbidymetryczną

PN-68/C-04527 Analiza chemiczna. Oznaczanie azotu ogólnego metodą destylacyjną

PN-68/C-04950 Analiza chemiczna. Kompleksometryczna metoda oznaczania zawartości substancji podstawowej

PN-68/C-04953 Analiza chemiczna. Płomieniowo-fotometryczna metoda oznaczania małych zawartości sodu, potasu, wapnia i strontu

PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników, roztworów pomocniczych oraz roztworów do kolorymetrii i nefelometrii

PN-70/C-80001 Odczynniki. Pakowanie, przechowywanie i transport

PN-70/C-80047 Odczynniki. Wytyczne pobierania próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej

Farmakopea Polska IV. T. 1, s. 75. Warszawa 1965

3. Symbol wg SWW

cz. d. a. - 1331-11,

cz. - 1331-42.