

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-83
	Substancje specjalnie czyste Kwas azotowy	6195-01
		Zamiast BN-72/6195-01
		Grupa katalogowa 1054

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest kwas azotowy specjalnie czysty. Kwas azotowy ma:

- a) wzór chemiczny — HNO_3 ,
- b) masę molową — 63, 016 g/mol.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Kwas azotowy specjalnie czysty stosowany jest przy produkcji elementów półprzewodnikowych oraz do analiz specjalnych.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od stopnia czystości różni się dwa gatunki kwasu azotowego specjalnie czystego, oznaczone cyframi rzymskimi: I i II.

2.2. Przykład oznaczenia kwasu azotowego specjalnie czystego gatunku pierwszego:

KWAS AZOTOWY sp.cz. I BN-83/6195-01

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Kwas azotowy specjalnie czysty powinien być cieczą przezroczystą, bezbarwną lub lekko żółtą.

3.2. Wymagania fizykochemiczne — wg tabl. 1.

4. PAKOWANIE, PRZECCHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Kwas azotowy specjalnie czysty należy pakować zgodnie z PN-70/C-80001 p. 3. Rodzaj opakowania: butelki wg PN-77/O-79750 rys. 7 lub kanistry polietylenowe wg BN-71/6410-02 zamykane korkiem polietylenowym oraz nakrętką polietylenową.

Pojemność butelek — 1 l, kanistrów — do 30 l. Butelki powinny być umieszczone w skrzynkach drewnianych, zabezpieczone przed przesuwaniem się i zanieczyszczeniem.

Butelki i kanistry należy znakować zgodnie z PN-70/C-80001 p. 4.

Na każdym opakowaniu transportowym należy umieścić znaki ostrzegawcze wg PN-76/O-79252 p. 2.3.10 oraz p. 2.4.3.

4.2. Formowanie jednostek ładunkowych. W przypadku stosowania paletyzacji, jednostki ładunkowe należy formować na paletach o wymiarach 800×1200 mm wg PN-81/M-78216. Ładunek na paletcie powinien być zabezpieczony przed przesuwaniem się i deformacją.

Tablica 1

Wymagania	Gatunki	
	I	II
a) Kwasu azotowego, % (m/m), najmniej	65	62
b) Boru (B), % (m/m), najwyżej	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
c) Cyny (Sn), % (m/m), najwyżej	$1 \cdot 10^{-7}$	nie normalizuje się
d) Chromu (Cr), % (m/m), najwyżej	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$
e) Glinu (Al), % (m/m), najwyżej	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
f) Magnezu (Mg), % (m/m), najwyżej	$1 \cdot 10^{-6}$	nie normalizuje się
g) Manganu (Mn), % (m/m), najwyżej	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$
h) Miedzi (Cu), % (m/m), najwyżej	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$
i) Niklu (Ni), % (m/m), najwyżej	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$
j) Ołowiu (Pb), % (m/m), najwyżej	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
k) Tytanu (Ti), % (m/m), najwyżej ¹⁾	$1 \cdot 10^{-7}$	nie normalizuje się
l) Żelaza (Fe), % (m/m), najwyżej	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
ł) Arsenu (As), % (m/m), najwyżej ¹⁾	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
m) Fosforu (P), % (m/m), najwyżej ¹⁾	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
n) Chlorków (Cl), % (m/m), najwyżej ¹⁾	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
o) Kwasu siarkowego jako SO_4^{2-} , % (m/m), najwyżej	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
p) Popiołu siarczanowego, % (m/m), najwyżej ¹⁾	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

¹⁾ Wielkość parametrów gwarantuje producent; oznaczanie wykonuje się okresowo lub w przypadku reklamacji.

Zgłoszona przez Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie
Ustanowiona przez Dyrektora P.P. Polskie Odczynniki Chemiczne dnia 12 października 1983 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 kwietnia 1984 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 16/1983 poz. 32)

4.3. Przechowywanie. Kwas azotowy specjalnie czysty należy przechowywać w opakowaniach zgodnie z 4.1 w suchych i przewiewnych pomieszczeniach.

Okres przechowywania produktu wynosi 3 miesiące w przypadku dostaw krajowych i 4 miesiące w przypadku eksportu.

4.4. Transport. Kwas azotowy specjalnie czysty należy przewozić krytymi środkami transportu zgodnie z zasadami wg PN-70/C-80001 p. 6 oraz obowiązującymi przepisami przewozowymi dla materiałów niebezpiecznych w transporcie kolejowym i drogowym¹⁾.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań — wg tabl. 2.

Tablica 2

Rodzaje badań	Wymagania wg
a) Oznaczanie kwasu azotowego	3.2a)
b) Oznaczanie boru	3.2b)
c) Oznaczanie cyny	3.2c)
d) Oznaczanie chromu	3.2d)
e) Oznaczanie glinu	3.2e)
f) Oznaczanie magnezu	3.2f)
g) Oznaczanie manganu	3.2g)
h) Oznaczanie miedzi	3.2h)
i) Oznaczanie niklu	3.2i)
j) Oznaczanie ołowiu	3.2j)
k) Oznaczanie tytanu	3.2k)
l) Oznaczanie żelaza	3.2l)
ł) Oznaczanie arsenu	3.2ł)
m) Oznaczanie fosforu	3.2m)
n) Oznaczanie chlorków	3.2n)
o) Oznaczanie kwasu siarkowego	3.2o)
p) Oznaczanie popiołu siarczanowego	3.2p)

5.2. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej. Próbkę należy pobierać zgodnie z PN-70/C-80047. Objętość średniej próbki laboratoryjnej powinna wynosić co najmniej 1 l.

5.3. Opis badań

5.3.1. Wytyczne ogólne. Wszystkie prace przygotowawcze do analizy spektrograficznej, jak i samą analizę należy wykonywać w warunkach wysokiej czystości, najlepiej w hermetycznych komorach analitycznych.

Do analizy należy stosować wodę dejonizowaną i przedestylowaną z aparatury kwarcowej.

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe.

Substancje chemiczne stosowane do przygotowania wzorców w analizie spektrograficznej powinny być spektralnie czyste (sp.cz.).

Zależnie od sposobu postępowania analizę spektrograficzną należy przeprowadzić na podstawie wzorców w roztworze albo wzorców proszkowych.

5.3.2. Oznaczanie zawartości kwasu azotowego należy wykonać wg BN-70/6191-92 p. 5.2.2.

5.3.3. Oznaczanie zawartości boru, cyny, chromu, glinu, magnezu, manganu, miedzi, niklu, ołowiu, tytanu i żelaza metodą spektrograficzną na podstawie wzorców w roztworze

5.3.3.1. Aparatura i materiały pomocnicze

- a) Spektrograf o średniej lub dużej dyspersji.
- b) Mikrofotometr nierejestrujący.
- c) Spektroprojektor.
- d) Generator iskry i generator łuku prądu zmiennego.
- e) Grzejnik grafitowy bez odkrytych części metalowych o temperaturze grzania około 70°C, umieszczony w komorze analitycznej.
- f) Promiennik podczerwieni.
- g) Parowniczkę kwarcową.
- h) Blok grafitowy grubości 20 mm z otworami o średnicy 6 mm.
- i) Pudełko z polimetakrylanu metylu do przechowywania elektrod z otworami o średnicy 6 mm.
- j) Elektrody grafitowe spektralnie czyste o średnicy 6 mm i długości około 30 mm, ścięte płasko. Elektrody należy wygładzić na jednej z powierzchni czołowych i poddać iskrzeniu przez 20 s w celu usunięcia lotnych zanieczyszczeń.

Warunki iskrzenia: L — 1,5 mH, C — 12 nF.

Po wykonaniu tego procesu elektrody należy zaimpregnować przez kilkakrotne zanurzenie zaiskrzonego końca elektrody w roztworze polimetakrylanu metylu w chloroformie (4 g polimetakrylanu metylu rozpuścić w 100 ml chloroformu), do uzyskania błyszczącej powierzchni.

k) Płyty fotograficzne ORWO WU-2.

l) Mikropipeta kwarcowa o pojemności 0,1 ml.

5.3.3.2. Roztwory

a) Roztwory wzorcowe B, Sn, Cr, Al, Mn, Mg, Cu, Ni, Pb, Ti, Fe. Roztwory podstawowe dla sporządzenia wzorców należy wykonać wg tabl. 3.

Tablica 3

Symbol	Oznaczany pierwiastek	Stosowana substancja chemiczna	Odważka g	Rozpuszczalnik
A	B	H ₃ BO ₃	0,5715	H ₂ O dejonizowana
	Mg	MgO	0,1657	HNO ₃ sp.cz. stężony
	Mn	Mn metaliczny	0,1000	HNO ₃ sp.cz. rozcieńczony
	Cu	Cu metaliczny proszek	0,1000	HNO ₃ sp.cz.
	Pb	Pb metaliczny	0,1000	HNO ₃ sp.cz. rozcieńczony
	Ni	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,4043	H ₂ O dejonizowana
B	Sn	Sn metaliczny	0,1000	HCL+HNO ₃ sp.cz. na gorąco
	Al	Al metaliczny	0,1000	HNO ₃ sp.cz. rozcieńczony
	Fe	Fe metaliczny	0,1000	HNO ₃ sp.cz.
C	Ti	TiO ₂	0,1668	15-procentowy H ₂ SO ₄ + 40-procentowy HF do rozpuszczenia
D	Cr	Cr metaliczny	0,1000	HCl sp.cz. rozcieńczony

Po odważeniu substancji w ilościach podanych w tabl. 3, każdą odważkę rozpuścić osobno w niewielkiej ilości odpowiedniego rozpuszczalnika. Otrzymane roztwory przenieść ilościowo do 4 kolb pomiarowych pojemności 100 ml, oznaczonych symbolami A, B, C, D wg grup pierwiastków podanych w tabl. 3 i uzupełnić wodą dejonizowaną do kreski.

Otrzymane w ten sposób roztwory podstawowe należy przechowywać w butelkach polietylenowych.

Podstawowe roztwory wzorcowe (A, B, C, D) każdy z osobna rozcieńczyć zgodnie z tabl. 4, uzyskując serie roboczych roztworów wzorcowych o stężeniach: 0,5; 1; 5; 10; 20; 50 i 100 $\mu\text{g/ml}$.

Rozcieńczanie roztworów podstawowych należy przeprowadzać bezpośrednio przed nakropieniem na elektrody.

Parownicę przemyć trzykrotnie wodą dejonizowaną w ilości po 0,5 ml i nanieść na tę samą parę elektrod. Podczas nakraplania roztworów, elektrody powinny być ustawione w otworach bloku grafitowego, umieszczonego pod promiennikiem podczerwieni. Każdą porcję nakroplonego na elektrody roztworu odparować w temperaturze $50 \div 70^\circ\text{C}$.

Równolegle należy przygotować 3 próbki badanego kwasu azotowego i nakropić 3 pary elektrod.

b) Przygotowanie wzorców. Na przygotowane 7 par elektrod nanieść po 0,1 ml roztworów wzorcowych: A, B, C i D sporządzonych wg tabl. 4, susząc je po każdym nakropieniu kolejnego roztworu.

Na wszystkie elektrody tak z próbkami badanymi, jak i wzorcami nanieść mikropipetą po 0,05 ml robo-

Tablica 4

Stężenie pierwiastków w roztworze wzorcowym podstawowym $\mu\text{g/ml}$	Ilość roztworu pobrana do rozcieńczenia ml	Ilość dodanej wody dejonizowanej ml	Pojemność kolby pomiarowej ml	Stężenie pierwiastków w roztworze rozcieńczonym $\mu\text{g/ml}$	Ilość pierwiastków na elektrodach wzorcowych g
1000	2,5	22,5	25	100	—
100	5,0	5,0	10	50	$5 \cdot 10^{-6}$
100	2,0	8,0	10	20	$2 \cdot 10^{-6}$
100	2,5	22,5	25	10	$1 \cdot 10^{-6}$
10	5,0	5,0	10	5	$5 \cdot 10^{-7}$
10	2,5	22,5	25	1	$1 \cdot 10^{-7}$
1	5,0	5,0	10	0,5	$5 \cdot 10^{-8}$

b) **Roztwór wzorca wewnętrznego złota.** Podstawowy roztwór wzorca wewnętrznego sporządzić następująco: 0,1451 g chlorozłocianu amonowego sp.cz. rozpuścić w niewielkiej ilości wody dejonizowanej w kolbie pomiarowej pojemności 100 ml i dopełnić wodą do kreski. Roztwór ten należy przechowywać w butelce polietylenowej.

Przed nakropieniem na elektrody roztwór należy rozcieńczyć stokrotnie.

1 ml rozcieńczonego roztworu zawiera 10 μg Au.

c) **Roztwory do obróbki fotograficznej płyt**

— wywoływacz dwuczęściowy przygotowany następująco:

roztwór I — w 1000 ml wody destylowanej rozpuścić kolejno: 4 g metolu, 40 g siarczanu sodowego bezwodnego, 12 g hydrochinonu oraz 9 g bromku potasowego;

roztwór II — w 1000 ml wody destylowanej rozpuścić 52 g węgla sodowego bezwodnego; bezpośrednio przed użyciem zmieszać roztwory I i II w stosunku 1+1;

— kąpiel hartująca — 3% (m/m) kwas octowy;

— utrwalacz przygotowany następująco: w 1000 ml wody destylowanej rozpuścić kolejno 400 g tiosiarczanu sodowego oraz 25 g pirosiarczyny potasowego.

5.3.3.3. Wykonanie oznaczania.

a) Przygotowanie próbki: 50 ml badanego kwasu azotowego odparować w parownicze na grzejniku grafitowym do objętości około 0,5 ml. Pozostały w parownicy kwas nanieść mikropipetą na przygotowaną parę elektrod górną i dolną, porcjami po około 0,25 ml.

czego roztworu wzorca wewnętrznego złota i suszyć w podany wyżej sposób.

5.3.3.4. Wzbudzenie i rejestracja widm. Warunki naświetlenia płyty fotograficznej:

— wysokość otworu w diafragmie na środkowej soczewce — 5 mm,

— szerokość szczeliny — 10 μm ,

— wysokość szczeliny — 1 mm,

— źródło wzbudzenia — generator łuku prądu zmiennego o napięciu 220 V i natężeniu 9 A.

Na płycie fotograficznej wykonać trzykrotne zdjęcie serii wzorców i próbek przy użyciu spektrografu. Wzorce i próbki poddać iskrzeniu w ciągu 6 s, następnie naświetleniu przez 30 s.

Po wykonaniu zdjęcia płytę fotograficzną zanurzyć w wywoływaczu w temperaturze 20°C na około 2 min, przenieść do kąpeli hartującej na 15 s, następnie do utrwalacza na 10 min i wysuszyć.

Płytę fotograficzną umieścić w spektroprojektorze i zaznaczyć na niej pary linii analitycznych widm następujących pierwiastków:

B — 249,68 nm	Au — 267,59 nm,
Sn — 284,00 nm	Au — 267,59 nm,
Cr — 283,56 nm	Au — 267,59 nm,
Al — 308,22 nm	Au — 267,59 nm,
Mg — 280,27 nm	Au — 267,59 nm,
Mn — 280,10 nm	Au — 267,59 nm,
Cu — 327,40 nm	Au — 267,59 nm,
Ni — 300,36 nm	Au — 267,59 nm,
Pb — 283,21 nm	Au — 267,59 nm,

Ti — 324,20 nm Au — 267,59 nm,
Fe — 259,93 nm Au — 267,59 nm.

Zaznaczone linie sfotometrować na mikrofotometrze, stosując szerokość szczeliny 0,2 mm i wysokość 18 mm.

Od wartości zaczernienia linii badanych pierwiastków należy odjąć wartość odpowiadającą intensywności zaczernienia dla linii złota.

Z wartości otrzymanych dla wzorców wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych wartość logarytmu stężenia oznaczanego pierwiastka, a na osi rzędnych różnicę zaczernienia linii oznaczanego pierwiastka i złota. Na podstawie otrzymanych wartości zaczernień w badanych próbkach odczytać z wykresu zawartość poszczególnych pierwiastków w gramach.

5.3.3.5. Obliczanie wyników. Zawartość poszczególnych pierwiastków w badanym kwasie azotowym (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{y \cdot 100}{V \cdot d}$$

w którym:

y — ilość oznaczanego pierwiastka w badanej próbce, odczytana z wykresu, g,

V — objętość pobranej próbki, ml,

d — średnia wartość gęstości kwasu azotowego (1,4 g/ml).

5.3.3.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech równolegle wykonanych oznaczeń.

5.3.4. Oznaczanie zawartości boru, cyny, chromu, glinu, magnezu, manganu, miedzi, niklu, ołowiu, tytanu i żelaza metodą spektrograficzną na podstawie wzorców proszkowych na graficie jako nośniku

5.3.4.1. Aparatura i materiały pomocnicze

- Spektrograf o średniej lub dużej dyspersji.
- Mikrofotometr nierejestrujący.
- Spektroprojektor.
- Generator iskry i generator łuku prądu zmiennego.
- Grzejnik grafitowy bez odkrytych części metalowych o temperaturze grzania około 70°C, umieszczony w komorze analitycznej.
- Promiennik podczerwieni.
- Parowniczkę kwarcową.
- Moździerz agatowy.
- Elektrody grafitowe SU-305 kraterki $\varnothing 4 \times 4$, SU 202 stożki.
- Płyty spektralne ORWO WU-1.
- Proszek grafitowy SU-601.
- Chlorek sodowy.

5.3.4.2. Wzorce dla B, Sn, Cr, Al, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti, Fe

a) Wzorzec podstawowy. Wzorce oznaczanych pierwiastków należy przygotować w postaci azotanów, przez rozpuszczenie poszczególnych metali w kwasie azotowym. W przypadku braku metali, należy stosować do rozpuszczenia odpowiednie ilości tlenków lub innych związków chemicznych tych metali.

Wzorzec podstawowy zawierający 1% zanieczyszczeń przygotować następująco: odważyć po 0,02 g metali

lub odpowiednią ilość związków tych metali i rozpuścić kolejno w kwasie azotowym specjalnie czystym.

Odważyć 1,0452 g proszku grafitowego i dodawać otrzymane roztwory, odparowując je kolejno pod promiennikiem podczerwieni. Otrzymaną mieszaninę wzorcową uśrednić przez dokładne ucieranie w moździerzu w ciągu 0,5 h.

b) Wzorce robocze przygotować przez zmieszanie odpowiednich ilości wzorca podstawowego, grafitu i chlorku sodowego oraz kolejne odważanie mieszanin zgodnie z tabl. 5.

Tablica 5

Nr wzorca (kolejnej mieszaniny wyjściowej)	Ilość wzorcowej mieszaniny podstawowej lub kolejnej wyjściowej	Ilość grafitu	Ilość chlorku sodowego	Stężenie B, Sn, Cr, Al, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti, Fe we wzorcach robo- czych %
7	400 (0)	3400	200	$1 \cdot 10^{-1}$
6	1200 (7)	2660	140	$3 \cdot 10^{-2}$
5	1330 (6)	2534	133	$1 \cdot 10^{-2}$
4	1200 (5)	2660	140	$3 \cdot 10^{-3}$
3	1330 (4)	2534	133	$1 \cdot 10^{-3}$
2	1200 (3)	2660	140	$3 \cdot 10^{-4}$
1	1330 (2)	2534	133	$1 \cdot 10^{-4}$

5.3.4.3. Wykonanie oznaczania. Do parownicy odmierzyć 100 ml badanego kwasu azotowego, umieścić na grzejniku grafitowym i odparować do objętości około 10 ml. Dodać do próbki 95 mg proszku grafitowego i odparować do sucha. Dodać 5 mg chlorku sodowego i wymieszać dokładnie łopatką teflonową. Z otrzymanej mieszaniny odważyć 30 mg do elektrody grafitowej SU-305.

Ślepą próbę wykonać przez odważenie samego grafitu i umieszczenie na grzejniku grafitowym razem z badaną próbką, a następnie wymieszenie go z chlorkiem sodowym i odważenie mieszaniny do elektrody.

Równolegle należy przygotować 3 próbki badanego kwasu azotowego i odważyć je do trzech elektrod.

Podobnie należy przygotować wzorce, odważając każdy z wzorców do trzech elektrod.

5.3.4.4. Wzbudzenie i rejestracja widma. Na płycie fotograficznej wykonać trzykrotne zdjęcie serii wzorców i badanej próbki oraz zdjęcie ślepej próby.

Po wykonaniu zdjęcia płytę wywołać, hartować i utrwalac jak w 5.3.3.4 przy użyciu roztworów zgodnie z 5.3.3.2c).

Płytkę wypłukać, wysuszyć i sfotometrować na mikrofotometrze, stosując szerokość szczeliny 0,2 mm i wysokość 18 mm.

Zaczernienie linii analitycznych mierzyć wg tabl. 6.

Tablica 6

Oznaczany pierwiastek	Długość linii, nm	Stopień osłabiacza, %
B	249,6	100
Sn	284,0	50
Cr	283,6	100
Al	308,2	10
Mg	277,9	100

cd. tabl. 6

Oznaczany pierwiastek	Długość linii, nm	Stopień osłabiacza, %
Mn	279,8	50
Cu	327,4	10
Ni	305,0	50
Pb	283,3	100
Ti	320,0	10
Fe	248,8	50

Z odczytanych wartości zaczernienia dla wzorców wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odczytanych logarytm zawartości badanego pierwiastka w %, a na osi rzędnych wartości zaczernienia linii oznaczanego pierwiastka.

Na podstawie otrzymanych wartości zaczernień w badanych próbkach odczytać z wykresu zawartość poszczególnych pierwiastków w %.

5.3.4.5. Obliczanie wyników. Zawartość poszczególnych pierwiastków w badanym kwasie azotowym (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{a(b-c)}{V \cdot d}$$

w którym:

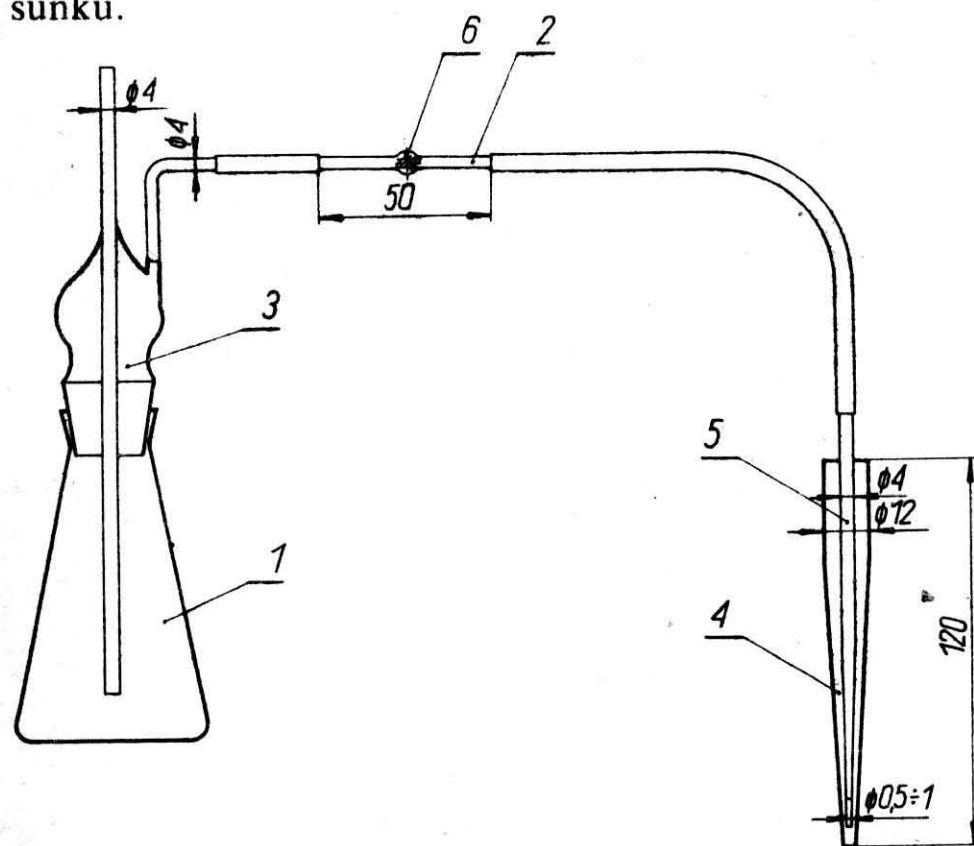
- a — łączna odważka proszku grafitowego i chloru sodowego (0,100 g),
- b — zawartość oznaczanego pierwiastka w badanej próbce odczytana z wykresu, %,
- c — zawartość oznaczanego pierwiastka w ślepej próbie odczytana z wykresu, %,
- V — objętość badanej próbki, ml,
- d — średnia wartość gęstości kwasu azotowego (1,4 g/ml).

5.3.4.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech równolegle wykonanych oznaczeń.

5.3.5. Oznaczanie zawartości arsenu metodą kolorymetryczną

5.3.5.1. Aparatura

a) Aparat do wydzielania arsenowodoru — wg rysunku.



BN-83/6195-01

1 — kolba reakcyjna pojemności 100 ml, 2 — rurka szklana, 3 — kołpak z rurką zabezpieczającą, 4 — odbieralnik, 5 — rurka kapilarna, 6 — bańka zawierająca watę nasyoną roztworem octanu ołowiu 5% (m/m) i wysuszoną

b) Probówki kolorymetryczne z doszlifowanymi korkami.

c) Parownica kwarcowa.

5.3.5.2. Odczynniki i roztwory

a) Alkohol izoamylowy cz.d.a.

b) Cynk metaliczny granulowany cz.d.a.

c) Chlorek cynawy bezwodny cz.d.a., roztwór przygotowany następująco: 40 g chlorku cynawego rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 ml w kwasie solnym o $d(\text{HCl}) = 1,1$ g/ml.

d) Chlorek rtęciowy cz.d.a., roztwór 1,5% (m/m).

e) Jodek potasowy cz.d.a., roztwór 15% (m/m).

f) Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór o $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 6$ mol/l.

g) Kwas solny sp.cz. o $d(\text{HCl}) = 1,19$ g/ml i roztwór o $c(\text{HCl}) = 2$ mol/l.

h) Nadmanganian potasowy cz.d.a., roztwór o $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1$ mol/l.

i) Odczynnik molibdenowo-hydrazynowy przygotowany następująco:

roztwór I — 1 g molibdenianu amonowego cz.d.a. $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ zważonego z dokładnością do 0,0002 g rozpuścić w 10 ml wody w kolbie pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić roztworem kwasu siarkowego do kreski,

roztwór II — 0,250 g siarczanu hydrazyny cz.d.a. $(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$ rozpuścić w 100 ml wody.

Bezpośrednio przed użyciem pobrać po 10 ml roztworów I i II, zmieszać i rozcieńczyć do 100 ml wodą.

j) Roztwór wzorcowy arsenu przygotowany następująco: 0,132 g trójtlenku arsenu sp.cz. rozpuścić w zlewce kwarcowej pojemności 100 ml w 2 ml roztworu wodorotlenku sodowego o $c(\text{NaOH}) = 1$ mol/l, zobojętnić niewielką ilością wody słabo zakwaszonej kwasem solnym o $c(\text{HCl}) = 2$ mol/l, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml i uzupełnić wodą do kreski.

Z otrzymanego w ten sposób roztworu podstawowego pobrać 1 ml do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić do kreski wodą dejonizowaną. 1 ml tak przygotowanego roztworu roboczego zawiera 1 μg arsenu (As).

5.3.5.3. Wykonanie oznaczania. W parownicy kwarcowej odparować do sucha 100 ml badanego kwasu azotowego i rozpuścić w 10 ml kwasu solnego sp.cz. o $d(\text{HCl}) = 1,19$ g/ml. Tak przygotowaną próbkę przenieść ilościowo do kolby reakcyjnej 1 (rysunek) i spłukać wodą w ilości 40 ml. Następnie dodać 2 ml roztworu jodku potasowego i 0,5 ml roztworu chlorku cynawego i pozostawić na 30 min. Po tym czasie wlać do odbieralnika 4 1 ml roztworu chlorku rtęciowego, 0,2 ml roztworu kwasu siarkowego i 0,1 ml nadmanganianu potasowego. Do kolby reakcyjnej 1 dodać około 5 g granulowanego cynku i szybko połączyć kolbę reakcyjną z odbieralnikiem 4, zanurzając kapilarę 5 w cieczy odbieralnika. Wydzielający się gaz w kolbie reakcyjnej jest absorbowany w odbieralniku 4.

Reakcja powinna trwać około 1,5 h. Po zakończeniu reakcji odłączyć odbieralnik 4 wraz z kapilarą 5. Przy dobrze prowadzonej reakcji roztwór w odbieralniku

powinien jeszcze zawierać nierozłożony nadmanganian potasowy. Zawartość odbieralnika przelać do probówki kolorymetrycznej, spłukać 5 ml odczynnika molibdenowo-hydrazynowego i 2 ml wody.

Jednocześnie przygotować roztwory porównawcze oraz ślełą próbę. W tym celu do probówek kolorymetrycznych odmierzyć roboczy roztwór wzorcowy w ilości: 0,7 ml dla gat. I oraz 1,4 ml dla gat. II. Ślełą próbę stanowi zawartość probówki bez roztworu wzorcowego. Probówki uzupełnić do 2 ml wodą dejonizowaną oraz dodać do nich po 1 ml roztworu chloru rtęciowego, 0,2 ml roztworu kwasu siarkowego i 0,1 ml roztworu nadmanganianu potasowego. Probówki ogrzewać przez 5 min na wrzącej łaźni wodnej, oziębic i dodać do nich po 5 ml odczynnika molibdenowo-hydrazynowego.

Następnie probówki z roztworami wzorcowymi oraz próbkę badaną i ślełą ogrzewać przez 15 min na wrzącej łaźni wodnej, oziębic i dodać po 1 ml alkoholu izoamylowego. Wszystkie probówki zamknąć korkami szlifowanymi i każdą wstrząsać silnie po 10 razy. Po odstaniu i rozdzieleniu się warstw w probówkach, porównać wizualnie intensywność zabarwienia warstwy alkoholowej w próbce badanej i ślepej z zabarwieniem roztworów wzorcowych.

5.3.5.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń.

5.3.6. Oznaczanie zawartości fosforu

5.3.6.1. Aparatura

- Łaźnia wodna.
- Parownica kwarcowa.
- Probówki kolorymetryczne z doszlifowanymi korkami o średnicy 15 mm.

5.3.6.2. Odczynniki i roztwory

- Pirosiarczyn potasowy cz.d.a., roztwór 5% (m/m).
- Kwas solny sp.cz., roztwór 20% (m/m).
- Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór o $c(1/2H_2SO_4) = 1 \text{ mol/l}$.
- Odczynnik molibdenowo-hydrazynowy przygotowany następująco:

roztwór I — 1 g molibdenianu amonowego $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ cz.d.a. rozpuścić w 100 ml roztworu kwasu siarkowego o $c(1/2H_2SO_4) = 5 \text{ mol/l}$,
roztwór II — 0,15 g siarczanu hydrazyny ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$) cz.d.a. rozpuścić w 100 ml wody.

Bezpośrednio przed użyciem zmieszać 10 ml roztworu I z 15 ml roztworu II i rozcieńczyć wodą do 100 ml.

- Alkohol izoamylowy cz.d.a.
- Roztwór wzorcowy fosforanu przygotowany następująco: 0,1099 g fosforanu jednopotasowego (KH_2PO_4) cz.d.a. rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 250 ml w wodzie dejonizowanej i uzupełnić wodą do kreski.

Z otrzymanego w ten sposób roztworu podstawowego pobrać 1 ml do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić wodą dejonizowaną do kreski. 1 ml tak przygotowanego roztworu roboczego zawiera 1 μg

fosforu (P). Roztwór ten należy przygotować bezpośrednio przed użyciem.

5.3.6.3. Wykonanie oznaczania. W parownicy kwarcowej odparować do sucha 10 ml badanego kwasu azotowego. Dodać 1 ml roztworu kwasu solnego, 0,5 ml roztworu pirosiarczyny potasowej i ponownie odparować do sucha. Następnie dodać 1 ml wody dejonizowanej, słabo ogrzać i przenieść roztwór ilościowo do probówki kolorymetrycznej. Parownicę przemyć 1,7 ml roztworu kwasu siarkowego i dwukrotnie po 1 ml wody oraz dodać do probówki 5 ml odczynnika molibdenowo-hydrazynowego.

Jednocześnie przygotować roztwory porównawcze oraz ślełą próbę. W tym celu do probówek kolorymetrycznych odmierzyć roboczy roztwór wzorcowy w ilości: 0,7 ml dla gat. I oraz 1,4 ml dla gat. II. Ślełą próbę stanowi probówka bez roztworu wzorcowego. Do probówek dodać po 1,7 ml roztworu kwasu siarkowego, 2 ml wody dejonizowanej i 5 ml odczynnika molibdenowo-hydrazynowego.

Następnie probówki z roztworami wzorcowymi oraz próbkę badaną i ślełą ogrzewać przez 10 min na wrzącej łaźni wodnej, oziębic i dodać do nich po 1 ml alkoholu izoamylowego. Wszystkie probówki zamknąć korkami szlifowanymi i każdą wstrząsać silnie po 10 razy. Po odstaniu i rozdzieleniu się warstw w probówkach, porównać wizualnie zabarwienie warstwy alkoholowej w próbce badanej i ślepej z zabarwieniem roztworów wzorcowych.

5.3.6.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń.

5.3.7. Oznaczanie zawartości chlorków wykonać wg BN-70/6191-92 p. 5.2.5. Do analizy pobrać 10 g badanej próbki (około 7,2 ml) i przeprowadzić porównanie dla kwasu azotowego w gat. I z 0,5 ml wzorca (0,005 mg Cl^-), dla kwasu azotowego w gat. II z 0,7 ml wzorca (0,007 mg Cl^-).

5.3.8. Oznaczanie zawartości kwasu siarkowego jako SO_4^{2-} wykonać wg BN-70/6191-92 p. 5.2.4. Do analizy pobrać 100 g badanej próbki (około 72 ml) i przeprowadzić porównanie dla kwasu azotowego w gat. I z 0,5 ml wzorca (0,05 mg SO_4^{2-}), dla kwasu azotowego w gat. II z 2 ml wzorca (0,2 mg SO_4^{2-}).

5.3.9. Oznaczanie zawartości popiołu siarczanowego. 290 ml badanego kwasu azotowego odparować z dodatkiem 1 kropli kwasu siarkowego o $d(H_2SO_4) = 1,84 \text{ g/ml}$, porcjami do sucha, w parownicy platynowej pojemności około 80 ml, wyprażonej uprzednio do stałej masy. W czasie odparowania parownicę przykryć szkiełkiem zegarkowym opartym na szklanych wspornikach. Pozostałość w parownicy prażyć w ciągu 5 min w temperaturze 600°C . Parownicę ostudzić w eksykatorze w ciągu 0,5 h i zważyć.

Badany kwas azotowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli masa wyprażonej pozostałości nie przekracza 2 mg dla gat. I i 4 mg dla gat. II.

5.4. Interpretacja wyników. Wartości liczbowe występujące w normie oraz wyniki obliczeń należy interpretować zgodnie z PN-70/N-02120 p. 3.3.2 (metoda Z).

5.5. Zaświadczenie o wynikach badań. Do każdej partii produktu wytwórca jest obowiązany wystawić i przesłać odbiorcy zaświadczenie stwierdzające zgodność produktu z wymaganiami normy.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-72/6195-01

a) z wymagań szczegółowych wycofano oznaczanie gęstości,
b) pozostawiono dolną granicę dla oznaczania zawartości kwasu azotowego, przy czym dla gat. I przyjęto wartość 65%,

c) zanieczyszczenia oznaczane metodą spektrograficzną uporządkowano alfabetycznie i wprowadzono zmiany w dopuszczalnych ich zawartościach (najwyżej w zakresie 1 rzędu),

d) podniesiono dopuszczalną zawartość glinu dla gat. I,

e) wprowadzono drugą, jako równoległą, metodę spektrograficzną oznaczania zanieczyszczeń metalicznych, na podstawie wzorców proszkowych,

f) zmieniono niektóre rodzaje substancji chemicznych stosowanych do sporządzania roztworów wzorcowych w analizie spektrograficznej (p. 5.3.3.2),

g) pozostawiono 1 sposób oznaczania arsenu z uwagi na oznaczalność metody podniesiono dopuszczalną zawartość arsenu dla gat. I,

h) w gat. I i II obniżono dopuszczalną zawartość fosforu i chlorów, w gat. I zawartość kwasu siarkowego oraz w gat. II zawartość arsenu,

i) podniesiono dopuszczalną zawartość popiołu siarczanowego dla gat. II.

3. Normy i dokumenty związane

PN-70/C-80001 Odczynniki. Pakowanie, przechowywanie i transport
PN-70/C-80047 Odczynniki. Wytyczne pobierania próbek i przygotowania średniej próbki laboratoryjnej

PN-81/M-78216 Palety ładunkowe płaskie jednopłytowe, czterowieściowe bez skrzydeł drewniane 800 × 1200-EUR

PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb

PN-77/O-79750 Opakowania jednostkowe z tworzyw sztucznych. Butelki. Podział i określenia

PN-76/O-79252 Transportowe jednostki opakowaniowe. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe

BN-70/6191-92 Odczynniki. Kwas azotowy

BN-71/6410-02 Opakowania z tworzyw sztucznych. Kanistry. Podział

Regulamin międzynarodowy dla przewozu kolejną materiałów niebezpiecznych RID. Załącznik I do CIM (Dz.TiZK z 1969 r. poz. 6, nr 1) wraz z późniejszymi zmianami — Klasa 8

Specjalne warunki przewozu towarów niebezpiecznych w międzynarodowej komunikacji kolejowej. Załącznik 4 do SMGS (Dz.T i ZK z 1966 r. nr 7 poz. 35) wraz z późniejszymi zmianami. Tablica 7

Umowa europejska o międzynarodowym drogowym przewozie towarów niebezpiecznych ADR (Dz.U. z 1975 r. nr 35) wraz z późniejszymi zmianami — Klasa 8

Przepisy o ładowaniu wagonów towarowych. Załącznik II do Umowy RIV (Dz.TiZK z 1981 r. nr 15, poz. 119)

Przepisy o ładowaniu i wyładowywaniu wagonów towarowych w komunikacji wewnętrznej. Załącznik 10 do DKP (Dz.TiZK z 1968 r. nr 4, poz. 10) wraz z późniejszymi zmianami

Instrukcja o ładowaniu samochodów i przyczep. Załącznik do Zarządzenia Ministra Komunikacji z 7.3.1963 r. (Mon. Pol. z 1963 r. nr 24, poz. 123)

4. Normy zagraniczne

ZSRR ГОСТ 11125-78 Кислота азотная особой чистоты

5. Symbol wg SWW — 1331-612.

6. Autor projektu normy — mgr Jadwiga Stręk, mgr Teresa Kozień, Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie.