

MATERIAŁY BUDOWLANE	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-86
	Skalne surowce mineralne	6710-03/28
	Metody badań	
	Oznaczanie zawartości tlenku glinowego (Al_2O_3)	Grupa katalogowa 0710

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot arkusza normy. Przedmiotem niniejszego arkusza jest oznaczanie zawartości tlenu glinowego (Al_2O_3).

1.2. Zakres stosowania metody i postanowienia ogólne
— wg BN-86/6710-03/01.

Przy zawartości tlenu glinowego (Al_2O_3):

— poniżej 1,0%(m/m) stosować metodę fotometryczną z chromazuolem S wg 2.1.

— powyżej 1,0%(m/m) należy stosować metodę kompleksometryczną wg 2.2.

2. METODY BADAŃ

2.1. Metoda fotometryczna z chromazuolem S

2.1.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na pomiarze absorpcji promieniowania o długości fali $\lambda = 567$ nm przez fioletowoczerwony kompleks jonów glinowych z chromazuolem S.

2.1.2. Przyrządy

a) Spektrofotometr lub fotokolorymetr z pełnym wyposażeniem (filtr żółtozielony).

b) Waga analityczna o dokładności ważenia do 0,0002 g.

c) Tygle platynowe z pokrywkami.

d) Suszarka elektryczna umożliwiająca utrzymanie temperatury $105 \div 110^\circ C$.

e) Szczypce metalowe z platynowymi nasadkami.

2.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy, roztwór 1+1.

b) Kwas fluorowodorowy 40%(m/m).

c) Kwas solny (1,18), roztwór 10%(m/m) i roztwór o $c(HCl) = 0,01$ mol/l.

d) Węglan sodowy bezwodny.

e) Pirosiarczan potasowy.

f) Chromazuol S, roztwór 0,2%(m/m).

g) Kwas askorbinowy, roztwór 1%(m/m) przygotowany świeżo przed każdą serią pomiarów i przechowywany w butelce z oranżowego szkła.

h) Bufor octanowy pH = 4,6 przygotowany przez rozpuszczenie 23,8 g octanu sodowego i 10,2 ml lodowatego kwasu octowego w wodzie oraz rozcieńczenie wodą do 100 ml.

i) Wodorotlenek sodowy, roztwór 2%(m/m).

j) Fosforan jednosodowy ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$), roztwór 0,15%(m/m).

k) Oranż metylowy, roztwór 0,1%(m/m) przygotowany przez rozpuszczenie 0,1 g wskaźnika w 80 ml gorącej wody i po ochłodzeniu dopełnienie wodą do 100 ml.

l) Siarczan glinowo-potasowy $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

l) Roztwory wzorcowe glinu.

Roztwór wzorcowy podstawowy zawierający w 1 ml 0,2 mg Al_2O_3 . Odważyć 1,8628 g siarczanu glinowo-potasowego $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ rozpuścić w wodzie, dodać 5 ml 10%(m/m) kwasu solnego, przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, uzupełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Zawartość tlenu glinowego w roztworze sprawdzić wagowo wytrącając wodorotlenek glinowy amoniakiem i prażąc go w $1100^\circ C$ do stałej masy.

Roztwór wzorcowy roboczy zawierający w 1 ml 0,02 mg Al_2O_3 . Odmierzyć 20 ml roztworu wzorcowego podstawowego do kolby pomiarowej pojemności 200 ml i uzupełnić do kreski roztworem kwasu solnego o $c(HCl) = 0,01$ mol/l.

2.1.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 8 kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć z biurety odpowiednie ilości roztworu wzorcowego roboczego tak, aby najmniejsze stężenie w kolbie wynosiło 0,01 mg Al_2O_3 , a największe 0,25 mg Al_2O_3 na 100 ml, rozcieńczyć wodą do objętości 20 ml. Dla każdej pobranej ilości roztworu wzorcowego i rozcieńczonej wodą do objętości 20 ml, oddzielnie wykonać próbę miareczkowania 2%(m/m) roztworem NaOH wobec oranżu metylowego, w celu ustalenia ilości ml 2%(m/m) roztworu NaOH potrzebnej do zobojętnienia (zmiana barwy na żółtą).

Zgłoszona przez Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Kruszyw Budowlanych
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Techniki Budowlanej w Warszawie dnia 9 września 1986 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 kwietnia 1987 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 15/1986, poz. 30)

Do kolb pomiarowych dodać ustaloną oddzielnie ilość 2%(m/m) roztworu NaOH, następnie po 2 ml 1%(m/m) roztworu kwasu askorbinowego, po 5 ml roztworu buforu octanowego, 1 ml roztworu fosforanu jednosodowego, po 2 ml 0,2%(m/m) roztworu chromazurolu S. Uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Po upływie 10 min mierzyć wartość absorpcji roztworów przy długości fali $\lambda = 567$ nm. Równolegle wykonać ślepią próbę, która zawiera wszystkie roztwory używane do wyznaczenia krzywej, poza roztworem wzorcowym glinu. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

2.1.5. Wykonanie oznaczania

2.1.5.1. Przygotowanie roztworu do oznaczania. Odważyć 0,5 g próbki analitycznej przygotowanej wg BN-86/6710-03/02 w tyglu platynowym. Sprawdzić stałą wagę wg PN-81/C-01055. Odważkę zwiżyć 5 kroplami kwasu siarkowego, dodać 20 ml kwasu fluorowodorowego i ogrzać pod przykrywką platynową na łaźni wodnej w ciągu 1 h. Po tym czasie, w przypadku niecałkowitego rozłożenia próbki, dodać jeszcze 10 ml kwasu fluorowodorowego i ogrzewać dalsze 0,5 h na łaźni piaskowej. Odparować do obfitych białych dymów SO_3 . Dodać 10 ml 10%(V/V) roztworu kwasu solnego, ogrzać zawartość tygla pod pokrywką platynową do wrzenia i po ostudzeniu przesączyć przez gęsty sączek, zbierając przesącz do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, sączek przemyć ciepłą wodą. Sączek wraz z pozostałością umieścić w tym samym tyglu, wysuszyć, spopielić i pozostałość stopić z 0,5 g pirosiarczanu potasowego. Stop rozpuścić w 10 ml kwasu solnego 1+1 na gorąco. Otrzymane po rozpuszczeniu stopu roztwory dołączyć do kolby zawierającej przesącz po rozpuszczeniu pozostałości w 10%(m/m) roztworze kwasu solnego. Uzupełnić roztwór w kolbie do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Równolegle wykonać ślepią próbę, która zawiera wszystkie odczynniki i roztwory, poza badaną próbą i obejmuje czynności związane z przygotowaniem roztworu do oznaczeń.

2.1.5.2. Przygotowanie barwnego roztworu i oznaczanie kolorymetryczne. Do kolby pomiarowej pojemności 100 ml odmierzyć $10 \div 50$ ml przygotowanego wg 2.1.5.1 roztworu, dodać taką ilość 2%(m/m) roztworu NaOH, która odpowiada zmianie barwy oranżu metylowego na żółtą. Próbę ustalania objętości 2%(m/m) roztworu NaOH wykonać dla oddzielnych, odpowiadających pobranym porcjom roztworu. Dodać następnie 2 ml 1%(m/m) roztworu kwasu askorbinowego i dalej postępować jak w 2.1.4. Jako odnośnik przy pomiarze absorpcji stosować roztwór ślepej próby, wychodząc z roztworu zawierającego takie same ilości odczynników, jak roztwór badany.

2.1.6. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu glinowego (X) obliczyć w procentach (m/m) wg wzoru

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

w którym:

m_1 — masa Al_2O_3 odczytana z krzywej wzorcowej, g,

m — masa próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania gęstości roztworu, g.

2.1.7. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać — przy zawartości tlenu glinowego:

od 0,25%(m/m) — 0,04%(m/m),

powyżej 0,25 do 1,0%(m/m) — 0,08%(m/m).

2.2. Metoda kompleksometryczna

2.2.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na bezpośrednim miareczkowaniu roztworem wersenianu dwusodowego jonów glinowych przy pH = 3 wobec kompleksonianu miedziowego i PAN jako wskaźnika.

2.2.2. Przyrządy

a) Waga analityczna o dokładności ważenia do 0,0002 g.

b) Tygle platynowe z pokrywkami.

c) Suszarka elektryczna umożliwiaująca utrzymanie temperatury $105 \div 110^\circ\text{C}$.

d) Szczypce metalowe z platynowymi nasadkami.

2.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy, roztwór 1+1.

b) Kwas fluorowodorowy 40%(m/m).

c) Kwas solny (1,18) i roztwory 10%(m/m), 1+9.

d) Kwas azotowy (1,42).

e) Węglan sodowy bezwodny.

f) Pirosiarczan potasowy.

g) Amoniak (0,90).

h) Kwas salicylowy, roztwór alkoholowy 2%(m/V).

i) Octan amonowy, roztwór 10%(m/m).

j) Kompleksonian miedziowy, roztwór o stężeniu molowym 0,05 mol/l — rozpuścić 2,4971 g siarczanu miedziowego $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 100 ml wody oraz osobno 3,721 g wersenianu dwusodowego w 100 ml wody, następnie oba roztwory połączyć.

k) Papierek wskaźnikowy uniwersalny.

l) Wskaźnik PAN, roztwór alkoholowy 0,1%(m/V).

l) Siarczan glinowo-potasowy $\text{K}_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

m) Wersenian dwusodowy (EDTA). Roztwór mianowany o stężeniu molowym = 0,005 mol/l. 3,7244 g wersenianu dwusodowego, dwuwodnego, wysuszonego w temperaturze 80°C do stałej masy, rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 2 l, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Miano roztworu nastawić przy użyciu wzorcowego roztworu, w którym zawartość tlenu glinowego wynosi 0,001 g/ml. W tym celu odważyć 9,314 g siarczanu glinowo-potasowego do zlewki i rozpuścić bez strat w 10%(m/m) roztworze kwasu solnego, przelać roztwór ze zlewki do kolby pomiarowej pojemności 1 l, oziębici i uzupełnić do kreski wodą. Odmierzyć biuretą 10 ml tego roztworu do kolby stożkowej pojemności 500 ml, rozcieńczyć wodą do około 200 ml, skontrolować pH roztworu za pomocą papierka wskaźnikowego i doprowadzić odczyn przy pomocy roztworów amoniaku i kwasu solnego do pH = 3. Dodać 2 do 3 kropli roztworu kompleksonianu miedziowego, 2 do 3 kropli wskaźnika PAN

oraz roztworu octanu amonowego do czerwono-fioletowego zabarwienia. Ogrzać do wrzenia i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy na żółtą. Dodać kilka kropli roztworu octanu amonowego, zagotować i po pojawieniu się barwy czerwono-fioletowej miareczkować dalej roztworem wersenianu dwusodowego. Czynności te powtarzać aż do uzyskania trwałej barwy żółtej. Miano roztworu wersenianu dwusodowego EDTA (K) wyrażone w g Al_2O_3 na 1 ml roztworu, obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{10 \cdot 0,001}{V} \quad (2)$$

w którym:

- V — objętość roztworu EDTA zużytego do miareczkowania, ml,
- 10 — objętość wzorcowego roztworu tlenku glinowego, ml,
- 0,001 — zawartość tlenku glinowego w ml roztworu wzorcowego, g.

2.2.4. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 500 ml odmierzyć $10 \div 50$ ml roztworu przygotowanego wg 2.1.5.1, rozcieńczyć wodą do około 200 ml, skontrolować pH roztworu za pomocą papierka uniwersalnego i doprowadzić jego kwasowość za pomocą roztworów kwasu solnego i amoniaku do pH = 2. Roztwór ogrzać do temperatury $40^\circ C$, dodać 5 ml roztworu kwasu salicylowego i w przypadku wystąpienia fioletowego zabarwienia dodawać kroplami roztwór wersenianu dwusodowego, aż do ukazania się barwy żółtej. Następnie roztwór zagotować, dodać 2 do 3 kropli roztworu kompleksonianu miedziowego, 2 do 3 kropli roztworu wskaźnika PAN oraz octanu amonowego do pH = 3 i wystąpienia czerwono-fioletowego zabarwienia i dalej postępować, jak podano w 2.2.3. W przypadku oznaczania zawartości tlenku glinowego w surowcach mineralnych węglanowych przed stopie-

niem próby należy wykonać jej rozkład kwasem solnym. W tym celu 1-gramową odważkę próbki umieścić w zlewce, przykryć szkiełkiem zegarkowym, dodać 5 ml wody i 15 ml kwasu solnego (1,18), po zakończeniu бурzliwej reakcji opłukać szkiełko zegarkowe oraz ścianki zlewki i ogrzewać początkowo na łaźni wodnej, a po całkowitym zakończeniu reakcji rozkładu — na łaźni piaskowej do sucha. Następnie suszyć w suszarce w temperaturze $105 \div 110^\circ C$ przez 1 h. Po ochłodzeniu zlewki osad zwilżyć 5 ml kwasu solnego (1,18), dodać kilka kropli kwasu azotowego, ogrzewać przez 10 min na łaźni piaskowej, dodać 50 ml wrzącej wody i sączyć przez gęsty sączonek do kolby pomiarowej pojemności 200 ml. Sączonek umieścić w tyglu platynowym, spopielić i dalej postępować jak w 2.1.5.1. Roztwór po rozpuszczeniu stopu dołączyć do przesączu pozostającego w kolbie pomiarowej pojemności 200 ml. Do oznaczania tlenku glinowego można wykorzystać również roztwór otrzymany po oddzieleniu krzemionki wg BN-86/6710-03/24.

2.2.5. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku glinowego (X) obliczyć w procentach (m/m) wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 100}{m} \quad (3)$$

w którym:

- V — objętość zużytego roztworu EDTA, ml,
- K — miano roztworu EDTA wyrażone w gramach Al_2O_3 na 1 ml roztworu,
- m — masa próbki odpowiadająca odebranej części roztworu, g.

2.2.6. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać — przy zawartości tlenku glinowego:

- do 2% (m/m) — 0,10% (m/m),
- powyżej 2 do 5% (m/m) — 0,20% (m/m).

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Kruszyw Budowlanych, Warszawa.

2. Normy związane

PN-81/C-01055 Analiza chemiczna. Wytyczne wykonania badań
BN-86/6710-03/01 Skalne surowce mineralne. Metody badań. Zakres normy i postanowienia ogólne

BN-86/6710-03/02 Skalne surowce mineralne. Metody badań. Pobieranie i przygotowanie próbek

BN-86/6710-03/24 Skalne surowce mineralne. Metody badań. Oznaczanie zawartości krzemionki (SiO_2)

3. Autor projektu normy — inż. Z. Charkiewicz — Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Kruszyw Budowlanych.