

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-66
	Odczynniki Fosforan dwuwapniowy	6191-65
		Zamiast RN-59/MPCh-1464
		Grupa katalogowa X 51

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest fosforan dwuwapniowy stosowany jako odczynnik chemiczny.

Fosforan dwuwapniowy ma:

- a) wzór chemiczny - $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- b) ciężar cząsteczkowy - 172,095,
- c) inną nazwę - ortofosforan dwuwapniowy.

1.2. Gatunki. W zależności od zawartości zanieczyszczeń rozróżnia się dwa gatunki fosforanu dwuwapniowego, oznaczone:

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

1.3. Przykład oznaczenia fosforanu dwuwapniowego gatunku cz.d.a.:

FOSFORAN DWUWAPNIOWY cz.d.a. BN-66/6191-65

1.4. Normy związane

PN/C-04511 Chemiczne badania i próby. Oznaczenie małych zawartości arsenu

PN-58/C-04525 Chemiczne badania i próby. Oznaczanie azotu w produktach chemicznych metodą kolorymetryczną

PN/C-06500 Odczynniki. Przygotowanie roztworów do kalorymetrii i nefelometrii

PN/C-06501 Odczynniki. Roztwory pomocnicze, mieszaniny i papierki wskaźnikowe stosowane w analizie odczynników nieorganicznych

PN-54/C-80001 Odczynniki. Opakowanie, znakowanie i przechowywanie

PN/C-80047 Odczynniki. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej

Polskie Odczynniki Chemiczne

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego dnia 3 września 1966 r.
jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 kwietnia 1967 r.

(Mon. Pol. nr poz.)

2. WYMAGANIA

2.1. Wymagania ogólne. Fosforan dwuwapniowy ma postać białego proszku prawie nierozpuszczalnego w wodzie, łatwo rozpuszczalnego w rozcieńczonych kwasach: solnym, azotowym i fosforowym, nierozpuszczalnego w alkoholu etylowym, trudno rozpuszczalnego w kwasie octowym.

2.2. Wymagania szczegółowe

Wymagania	Gatunki	
	cz.d.a.	cz.
a) Tożsamość	wg 4.2.1	
b) Wapnia w przeliczeniu na fosforan dwuwapniowy ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), %, co najmniej	98	97
c) Straty po prażeniu, %, w granicach	24 ÷ 26	23 ÷ 26
d) Substancji nierozpuszczalnych w kwasie solnym, %, najwyżej	0,005	0,01
e) Chlorków (Cl^-), %, najwyżej	0,002	0,02
f) Siarczanów (SO_4^{2-}), %, najwyżej	0,02	0,05
g) Azotu ogólnego (N), %, najwyżej	0,02	0,1
h) Magnezu (Mg^{2+}), %, najwyżej	0,1	nie normalizuje się
i) Baru (Ba^{2+}), %, najwyżej	0,01	0,01
j) Żelaza (Fe^{3+}), %, najwyżej	0,002	0,005
k) Metali ciężkich (Cu^{2+}), %, najwyżej	0,001	0,002
l) Arseni (As), %, najwyżej	0,0001	0,0005
m) Fosforanu jedno- i trójwapniowego	wg 4.2.1.3	nie normalizuje się

3. OPAKOWANIE, ZNAKOWANIE I PRZECHOWYWANIE

Fosforan dwuwapniowy należy pakować, znakować i przechowywać zgodnie z PN-54/C-80001; rodzaj opakowania: słoiki ze szkła oranżowego zamykane nakrętkami z tworzywa syntetycznego. Masa netto - 250, 500, 1000 i 2000 g.

Na życzenie odbiorcy dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania.

4. BADANIA

4.1. Pobieranie próbek. Próbki należy pobierać zgodnie z PN/C-80047. Masa średniej próbki laboratoryjnej powinna wynosić co najmniej 500 g.

4.2. Rodzaje i wykonanie badań

4.2.1. Sprawdzenie tożsamości

4.2.1.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy cz.d.a. (1,15).
- Szczawian amonowy cz.d.a., roztwór 4-procentowy.
- Octan sodowy cz.d.a., roztwór 25-procentowy.
- Azotan srebra cz.d.a., roztwór 0,1n.

4.2.1.2. Wykonanie badania. 1 g badanego fosforanu dwuwapniowego wymieszać z 19 ml wody. Zawiesina daje następujące reakcje:

a) po dodaniu do 10 ml zawiesiny 1 ml kwasu azotowego i 1 ml roztworu szczawianu amonowego zawiesina powinna pozostać biała, po dodaniu zaś do tej mieszaniny 2 ml roztworu octanu sodowego powinien wydzielić się biały osad;

b) do 10 ml zawiesiny dodać 0,5 ml roztworu azotanu srebra; powinno powstać natychmiast żółte zabarwienie.

4.2.2. Oznaczanie zawartości wapnia w przeliczeniu na fosforan dwuwapniowy ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

4.2.2.1. Odczynniki i roztwory

- a) Wersenian dwuzasadowy cz.d.a., roztwór 0,05m.
- b) Kwas solny cz.d.a., roztwór 1n.
- c) Węglan wapniowy cz.d.a.
- d) Chlorek magnezowy cz.d.a., roztwór przygotowany w następujący sposób: odważyć 2,5 g chlorku magnezowego z dokładnością do 0,01 g, rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 500 ml i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.
- e) Chlorek wapniowy cz.d.a., roztwór przygotowany w następujący sposób: odważyć około 1,5 g węglanu wapniowego z dokładnością do 0,0002 g, uprzednio wysuszonego w temperaturze 110°C do stałej masy. Umieścić w zlewce pojemności 200 ml i dodać powoli 120 ml kwasu solnego. Po całkowitym rozpuszczeniu się zagotować do wrzenia, ostudzić i roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 ml, uzupełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać. Tak przygotowany roztwór służy do nastawiania miana wersenianu dwusodowego.
- f) Chlorek amonowy cz.d.a.
- g) Amoniak cz.d.a., roztwór 25-procentowy.
- h) Roztwór buforowy o pH-10, przygotowany w następujący sposób: odważyć 67,5 g chlorku amonowego z dokładnością do 0,01 g, rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml w 250 ml wody, dodać 570 ml roztworu amoniaku, uzupełnić objętość roztworu wodą do kreski i dobrze wymieszać.
- i) Czerń eriochromowa T.
- j) Chlorek sodowy cz.d.a.
- k) Mieszanina wskaźnika - czerni eriochromowej z chlorkiem sodowym, przygotowana w następujący sposób: 0,1 g czerni eriochromowej T, odważonej z dokładnością do 0,01 g, dokładnie rozetrzeć w moździerzu z 20 g chlorku sodowego na drobny jednorodny proszek.
- l) Wersenian dwuzasadowy cz.d.a., roztwór 0,05m, przygotowany w następujący sposób: odważyć około 18,61 g wersenianu dwusodowego z dokładnością do 0,01 g, rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 1 l, uzupełnić objętość roztworu wodą do kreski i dobrze wymieszać.

Nastawianie miana wersenianu dwusodowego:

- a) Do kolby stożkowej pojemności 300 ml przenieść ilościowo 5 ml roztworu chlorku magnezowego, dodać 50 ml wody, 2 ml roztworu buforowego, szczyptę wskaźnika i miareczkować bardzo wolno roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy z różowej na lazuruwoniebieską. Przy końcu miareczkowania odczekać kilka sekund w celu sprawdzenia, czy zmiana zabarwienia nie cofa się. W razie potrzeby miareczkować do chwili powstania nie znikającego lazuruwoniebieskiego zabarwienia (V_1).
- b) Do kolby stożkowej pojemności 300 ml przenieść ilościowo 25 ml roztworu chlorku wapniowego, dodać 5 ml roztworu chlorku magnezowego, 50 ml wody, 10 ml roztworu buforowego, szczyptę wskaźnika i miareczkować roztwór roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy z różowej na nie znikającą lazuruwoniebieską. Przy końcu miareczkowania postępować w sposób identyczny jak przy miareczkowaniu roztworu chlorku magnezowego (V_2).

Wykonać co najmniej trzy równoległe miareczkowania wg a) i trzy wg b)

Różnice pomiędzy poszczególnymi (miareczkowaniem) oznaczaniami nie powinny przekroczyć 0,05 ml. Z różnicy oznaczeń pomiędzy miareczkowaniem wg a) i b) obliczyć mia-

no roztworu wersenianu dwusodowego (M) wg wzoru

$$M = \frac{m}{(V_2 - V_1) \cdot 0,0050045}$$

w którym:

m - zawartość węglanu wapniowego w 25 ml roztworu chlorku wapniowego, g,

V_1 - objętość wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania 5 ml roztworu chlorku magnezowego ml,

V_2 - objętość wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania 25 ml roztworu chlorku wapniowego i 5 ml roztworu chlorku magnezowego, ml,

0,0050045 - ilość węglanu wapniowego odpowiadająca 1 ml ściśle 0,05m roztworu wersenianu dwusodowego, g.

4.2.2.2. Wykonanie oznaczania. Odważyć 0,25 g badanego fosforanu dwuwapniowego z dokładnością do 0,0002 g, przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności 300 ml, dodać 25 ml kwasu solnego, ściśle 5 ml roztworu chlorku magnezowego, 10ml roztworu buforowego, uzupełnić wodą do 100 ml, dodać szczyptę wskaźnika i dobrze wymieszać. Miareczkować zawartość kolby roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia różowego na lazurówoniebieskie. Przy końcu miareczkowania postępować w sposób identyczny jak przy nastawianiu miana roztworu wersenianu dwusodowego.

Zawartość wapnia w przeliczeniu na fosforan dwuzasadowy (X) obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0086047 \cdot 100}{m}$$

w którym:

V_2 - objętość ściśle 0,05m roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania próbki badanej i 5 ml roztworu chlorku magnezowego, ml,

V_1 - objętość ściśle 0,05m roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do miareczkowania 5 ml roztworu chlorku magnezowego, ml,

m - odważka badanego fosforanu dwuwapniowego, g,

0,0086047 - ilość fosforanu dwuwapniowego odpowiadająca 1 ml ściśle 0,05m roztworu wersenianu dwusodowego, g.

4.2.3. Oznaczanie strat po prażeniu. 1 g badanego fosforanu dwuwapniowego dwuzasadowego odważyć z dokładnością do 0,0002 g w tyglu platynowym. Tygiel z zawartością ogrzać początkowo na łaźni piaskowej, a następnie wyprażyć w temperaturze 800°C do stałej masy.

Straty po prażeniu (X_1) w procentach obliczyć wg wzoru

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

w którym:

m - odważka badanego fosforanu dwuwapniowego, g,

m_1 - masa pozostałości po wyprażeniu do stałej masy, g.

4.2.4. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w kwasie solnym. 50 g badanego fosforanu dwuwapniowego, odważonego z dokładnością do 0,01 g, rozpuścić w 150 ml kwasu solnego cz.d.a. (1,12) w zlewce pojemności 600 ml, dodać 300 ml wody. Roztwór ogrzewać w ciągu 1 godz na wrzącej łaźni wodnej, a następnie przesączyć przez szklany tygiel do sączenia G4. Przesącz rozcieńczyć wodą w kolbie pomiarowej pojemności 500 ml i zachować do oznaczania zawartości siarczanów, metali ciężkich i arsenu (roztwór A).

Pozostałość w tyglu przemyć gorącą wodą i wysuszyć w temperaturze 105 ÷ 110°C do stałej masy.

Badany fosforan dwuwapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli masa wysuszonej pozostałości nie przekroczy:

dla odczynnika cz.d.a. - 2,5 mg,

dla odczynnika cz. - 5 mg.

4.2.5. Oznaczanie zawartości chlorków (Cl^-)

4.2.5.1. Odczynniki i roztwory

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

b) Azotan srebra cz.d.a., roztwór 0,1n.

c) Roztwór wzorcowy zawierający jony Cl^- , przygotowany wg PN/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 10 ÷ 990. 1 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg Cl^- .

4.2.5.2. Wykonanie oznaczania. 0,5 g badanego fosforanu dwuwapniowego, odważonego z dokładnością do 0,01 g, rozpuścić w 5 ml kwasu azotowego w zlewce pojemności 100 ml, dodać 30 ml wody, w razie potrzeby przesączyć przez sączek, uprzednio przemyty gorącą wodą do zaniku reakcji na chlorek, rozcieńczyć wodą do 50 ml i dodać 2 ml roztworu azotanu srebra.

Badany fosforan dwuwapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe zmętnienie w roztworze badanym po upływie 10 min nie będzie intensywniejsze niż zmętnienie roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie, a zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników co próbka badana oraz:

dla odczynnika cz.d.a. - 0,01 mg Cl^- ,

dla odczynnika cz. - 0,1 mg Cl^- .

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

4.2.6.1. Odczynniki i roztwory. Chlorek barowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.

4.2.6.2. Wykonanie oznaczania. 100 ml roztworu A przygotowanego wg 4.2.4 przenieść do zlewki pojemności 200 ml, ogrzać do wrzenia, dodać - stale mieszając - 5 ml gorącego roztworu chlorku barowego. Roztwór pozostawić na 24 godz, przesączyć, przemyć gorącą wodą do zaniku reakcji na jony Cl^- , wysuszyć, a następnie wyprażyć do stałej masy w temperaturze około 600°C.

Badany fosforan dwuwapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli masa wyprażonej pozostałości nie przekroczy:

dla odczynnika cz.d.a. - 5 mg,

dla odczynnika cz. - 12,5 mg.

4.2.7. Oznaczanie zawartości azotu ogólnego (N)

4.2.7.1. Odczynniki i roztwory.

Kwas solny cz.d.a. (1,12).

4.2.7.2. Wykonanie oznaczania. 0,5 g fosforanu dwuwapniowego, odważonego z dokładnością do 0,01 g, umieścić w kolbie aparatu destylacyjnego, rozpuścić w 2 ml kwasu solnego, rozcieńczyć wodą do 100 ml i postępować wg PN-58/C-04525.

Badany fosforan dwuwapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe zabarwienie roztworu badanego nie będzie intensywniejsze niż zabarwienie roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie, a zawierającego w tej samej objętości i w tych samych warunkach te same ilości odczynników oraz:

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

dla odczynnika cz. - 0,5 mg N.

4.2.8. Oznaczanie zawartości magnezu (Mg^{2+})

4.2.8.1. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny cz.d.a. (1,12).

b) Żółcień tytanowa cz.d.a., roztwór 0,1-procentowy.

c) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.

d) Roztwór wzorcowy zawierający jony Mg^{2+} przygotowany wg PN/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 10+990. 1 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg Mg^{2+} .

4.2.8.2. Wykonanie oznaczania. 1 g badanego fosforanu dwuwapniowego, odważonego z dokładnością do 0,01 g, umieścić w zlewce pojemności 100 ml, dodać 15 ml wody, ogrzać i dodawać kroplami kwasu solnego do całkowitego rozpuszczenia próbki. Roztwór ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 250 ml, uzupełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać. Do dwóch kolb pojemności 100 ml przenieść kolejno: do kolby A 7 ml roztworu badanego, do kolby B 2 ml roztworu badanego oraz 2 ml roztworu wzorcowego zawierającego jony Mg^{2+} i rozcieńczyć objętość roztworu w obu kolbach wodą do objętości 40 ml. Do roztworu w kolbach A i B dodać kolejno 0,3 ml roztworu żółcieni tytanowej, 20 ml roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie zawartość kolb wymieszać.

Badany fosforan dwuwapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe zabarwienie roztworu w kolbie A nie jest intensywniejsze niż zabarwienie roztworu w kolbie B.

4.2.9. Oznaczanie zawartości baru (Ba^{2+})

4.2.9.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny cz.d.a. (1,12).
- b) Nasycony roztwór siarczanu wapniowego cz.d.a. - woda gipsowa.

4.2.9.2. Wykonanie oznaczania. 1 g badanego fosforanu dwuwapniowego, odważonego z dokładnością do 0,01 g, przenieść do zlewki pojemności 50 ml, dodać 10 ml wody, ogrzać i dodawać kroplami kwasu solnego do całkowitego rozpuszczenia próbki. Do roztworu badanego dodać następnie 5 ml wody gipsowej i pozostawić na 2 godz.

Badany fosforan dwuwapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli w roztworze badanym powstałe zmętnienie po upływie 2 godz nie będzie silniejsze niż powstałe zmętnienie roztworu porównawczego, zawierającego w tej samej objętości i w tych samych warunkach te same ilości odczynników co próbka badana oraz dla odczynników cz.d.a. i cz. - 0,1 mg Ba^{2+} .

4.2.10. Oznaczanie zawartości żelaza (Fe^{3+})

4.2.10.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny cz.d.a. (1,12).
- b) Kwas azotowy cz.d.a. (1,15).
- c) Rodanek amonowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- d) Mieszanina alkoholu izoamylowego z eterem w stosunku 1:1.
- e) Roztwór wzorcowy zawierający jony Fe^{3+} , przygotowany wg PN/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 10:990. 1 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg Fe^{3+} .

4.2.10.2. Wykonanie oznaczania. 0,5 g badanego fosforanu dwuwapniowego, odważonego z dokładnością do 0,01 g, przenieść do zlewki pojemności 50 ml, rozpuścić w 2 ml kwasu solnego, dodać 10 ml wody, 0,25 ml kwasu azotowego i ogrzać do wrzenia, w razie potrzeby przesączyć, oziębć i uzupełnić objętość roztworu wodą do 25 ml. Dodać następnie 5 ml roztworu rodanku amonowego i wymieszać. Zawartość zlewki przenieść do rozdzielacza i powstały barwny kompleks ekstrahować dwukrotnie 5 ml mieszaniny alkoholu izoamylowego z eterem.

Badany fosforan dwuwapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe zabarwienie ekstraktu alkoholowego w roztworze badanym nie będzie intensywniejsze niż zabarwienie ekstraktu alkoholowego roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie, a zawierającego w tej samej objętości i w tych samych warunkach te same ilości odczynników co próbka badana oraz:

- dla odczynnika cz.d.a. - 0,01 mg Fe^{3+} ,
- dla odczynnika cz. - 0,025 mg Fe^{3+} .

4.2.11. Oznaczanie zawartości metali ciężkich (Cu^{2+})

4.2.11.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas octowy lodowaty cz.d.a.
- b) Octan sodowy krystaliczny cz.d.a.
- c) Woda siarkowodorowa świeżo przygotowana wg PN/C-06501.
- d) Roztwór wzorcowy zawierający jony Cu^{2+} , przygotowany wg PN/C-06500 i rozcieńczony w stosunku 10:990. 1 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg Cu^{2+} .

4.2.11.2. Wykonanie oznaczania. Do 20 ml roztworu A przygotowanego wg 4.2.4 dodać 2 g octanu sodowego, 1 ml kwasu octowego, 10 ml świeżo przygotowanej wody siarkowodorowej i wymieszać.

Badany fosforan wapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe zabarwienie po upływie 10 min nie będzie intensywniejsze niż zabarwienie roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie i zawierającego w tej samej objętości 5 ml kwasu solnego (1,12), 2 g octanu sodowego, 1 ml kwasu octowego, 10 ml wody siarkowodorowej oraz:

- dla odczynnika cz.d.a. - 0,02 mg Cu^{2+} ,
- dla odczynnika cz. - 0,04 mg Cu^{2+} .

4.2.12. Oznaczanie zawartości arsenu (As). 30 ml dla odczynnika cz., 10 ml roztworu A dla odczynnika cz.d.a. roztworu A przygotowanego 4.2.4 przenieść do kolby aparatu do oznaczania arsenu i postępować dalej zgodnie z PN/C-04511.

Do roztworów porównawczych dodać:

- dla odczynnika cz.d.a. - 0,003 mg As,
- dla odczynnika cz. - 0,005 mg As.

4.2.13. Oznaczanie zawartości fosforanu jedno- i trójwapniowego

4.2.13.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny cz.d.a., roztwór 1n.
- b) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 1n.
- c) Oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.

4.2.13.2. Wykonanie oznaczania. Odważyć 2 g badanego fosforanu dwuwapniowego, uprzednio wysuszonego do stałej masy w temperaturze 200°C z dokładnością do 0,0002 g, przenieść do kolby stożkowej pojemności 200 ml i rozpuścić ogrzewając w 30 ml ściśle 1n roztworu kwasu solnego. Roztwór ostudzić, dodać 20 ml wody, 1 kroplę roztworu oranżu metylowego, powoli miareczkować 1n roztworem wodorotlenku sodowego, silnie wstrząsając przez cały czas miareczkowania, do żółtego zabarwienia.

Badany fosforan dwuwapniowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli na 1 g suchej próbki zużyje się od 7,10 ÷ 7,50 ml ściśle 1n roztworu kwasu solnego.

K O N I E C