

MATERIAŁY BUDOWLANE	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-86
	Skalne surowce mineralne	6710-03/29
	Metody badań Oznaczanie zawartości tlenku wapniowego (CaO)	Grupa katalogowa 0710

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot arkusza normy. Przedmiotem niniejszego arkusza normy jest oznaczanie zawartości tlenu wapniowego (CaO).

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

Przy zawartości tlenu wapniowego (CaO):

- poniżej 0,2%(m/m) należy stosować metodę fotometryczną z gliksalo-bis (2-hydroksyanilem) — wg 2.1.
- od 0,2 ÷ 60%(m/m) należy stosować metodę miareczkową kompleksometryczną — wg 2.2.

2. METODY BADAŃ

2.1. Metoda fotometryczna z gliksalo-bis (2-hydroksyanilem)

2.1.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na pomiarze absorpcji promieniowania o długości fali $\lambda = 516$ nm przez czerwono-fioletowy kompleks jonów wapniowych z gliksalo-bis (2-hydroksyanilem).

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) Szczypce metalowe z platynowymi nasadkami.
- e) Suszarka elektryczna umożliwiającą utrzymanie temperatury $105 \pm 110^\circ\text{C}$.

2.1.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas siarkowy, roztwór 1+1.
- b) Kwas fluorowodorowy 40%(m/m).
- c) Kwas solny, roztwór 10%(m/m).
- d) Pirosiarczan potasowy.
- e) Gliksalo-bis (2-hydroksyanil) 0,05%(m/V) roztwór w metanolu. Rozpuścić 50 mg odczynnika w 100 ml metanolu. Roztwór przygotować raz na tydzień.
- f) Wodorotlenek sodowy, roztwór o stężeniu molowym $c(\text{NaOH}) = 1$ mol/l.
- g) Roztwór wzorcowy wapnia. Odważyć 1,7846 g węglanu wapniowego wysuszonego w temperaturze

110°C , rozpuścić w 40 ml roztworu kwasu solnego 1+5, usunąć dwutlenek węgla przez wygotowanie, przefiltrować roztwór do kolby pomiarowej pojemności 1 l i dopełnić wodą do kreski. 1 ml tego roztworu odpowiada 1 mg CaO.

— Roztwór wzorcowy rozcieńczony I — odmierzyć 25 ml roztworu wzorcowego do kolby pomiarowej pojemności 250 ml i uzupełnić do kreski wodą. Dokładnie wymieszać. 1 ml tego roztworu odpowiada 0,1 mg CaO.

— Roztwór wzorcowy rozcieńczony II — odmierzyć 25 ml roztworu wzorcowego I do kolby pomiarowej pojemności 250 ml i uzupełnić do kreski wodą. Dokładnie wymieszać. 1 ml tego roztworu odpowiada 0,01 mg CaO.

2.1.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć z biurety odpowiednią ilość roztworów wzorcowych rozcieńczonych tak, aby najmniejsze stężenie CaO wynosiło 0,005 mg, a największe 0,14 mg CaO w 100 ml, rozcieńczyć wodą do objętości 20 ml. Krzywa wzorcową powinna być wyznaczona przez co najmniej 8 punktów pomiarowych. Doprowadzić pH roztworu w każdej kolbie do odczynu $\text{pH} = 7 \div 8$, przy użyciu roztworu wodorotlenku sodowego. Następnie dodać po 25 ml roztworu gliksalo-bis (2-hydroksyanilu) oraz po 2 ml roztworu wodorotlenku sodowego. Uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Po upływie 10 min zmierzyć wartość absorpcji roztworów przy długości fali $\lambda = 516$ nm wobec ślepej próby, która zawiera wszystkie roztwory używane do wyznaczania krzywej wzorcowej, poza roztworem wzorcowym wapnia. Pomiar absorpcji należy zakończyć w ciągu 0,5 h.

2.1.5. Wykonanie oznaczania. W tyglu platynowym odważyć 1,0 g próbki analitycznej przygotowanej zgodnie z BN-86/6710-03/02, sprawdzić stałą masę wg PN-81/C-01055. Próbkę zwilżyć 1 ml roztworu kwasu siarkowego, dodać 20 ml kwasu fluorowodorowego i ogrzewać pod pokrywką 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

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)

10 ml roztworu kwasu solnego, ogrzać zawartość tygla pod przykryciem do wrzenia i po ostudzeniu przesączyć przez gęsty sączonek, zbierając przesącz do kolby pomiarowej pojemności 200 ml. Sączonek przemyć ciepłą wodą. Sączonek wraz z pozostałością umieścić w tym samym tyglu, wysuszyć, spopielić i pozostałość stopić z 0,5 g pirosiarczanu potasowego. Stop rozpuścić w 10 ml roztworu kwasu solnego na gorąco. Otrzymany po rozpuszczeniu stopu roztwór dołączyć do przesączu w kolbie pojemności 200 ml. Uzupełnić roztwór wodą w kolbie do kreski i dokładnie wymieszać. Równolegle wykonać ślepą próbę, która zawiera wszystkie odczynniki i roztwory poza badaną próbą i obejmuje wszystkie czynności związane z przygotowaniem roztworu do oznaczania kolorymetrycznego. Do zlewki pojemności 150 ml odmierzyć 100 ml roztworu przygotowanego w kolbie pojemności 200 ml. Roztwór zobojętnić roztworem wodorotlenku sodowego do $\text{pH} = 5 \div 6$, ogrzać do wrzenia, jeżeli wytrąci się osad, odsączyć go przez sączonek średniej gęstości, osad przemyć wodą. Przesącz zebrać w kolbie pomiarowej pojemności 200 ml. Po dopełnieniu wodą do kreski i dokładnym wymieszaniu odpipetować $20 \div 50$ ml roztworu do kolby miarowej pojemności 100 ml, dodać 25 ml roztworu glioksalo-bis (2-hydroksyanilu) oraz 2 ml roztworu wodorotlenku sodowego. Uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Po upływie 10 min zmierzyć absorpcję roztworu przy $\lambda = 516 \text{ nm}$; jako odnośnik stosować roztwór ślepej próby, wychodząc z roztworu zawierającego takie same ilości odczynników, jak roztwór badany. Pomiar absorpcji należy zakończyć w ciągu 0,5 h.

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

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

w którym:

m_1 — masa CaO odczytana z krzywej wzorcowej, g,
 m — odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu wg 2.1.5, g.

2.1.7. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać — przy zawartości tlenu wapniowego — do $0,2\%(m/m)$ — $0,03\%(m/m)$.

2.2. Metoda miareczkowa kompleksometryczna

2.2.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na bezpośrednim miareczkowaniu roztworem wersenianu dwusodowego jonów wapniowych przy $\text{pH} = 12 \div 13$ wobec fluoreksonu jako wskaźnika.

2.2.2. Przyrządy

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

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

c) Tygle platynowe z pokrywkami.

d) Szczypce metalowe z platynowymi nasadkami.

2.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,18), roztwór 1+1, 1+9.

b) Kwas siarkowy, roztwór 1+1.

c) Kwas fluorowodorowy $40\%(m/m)$.

d) Węglan sodowy, bezwodny.

e) Pirosiarczan potasowy.

f) Azotan srebra, roztwór $1\%(m/m)$.

g) Amoniak (0,90).

h) Wodorotlenek potasowy, roztwór $20\%(m/m)$ przechowywany w naczyniu z polietylenu.

i) Urotropina, roztwór 30% i $1\%(m/m)$.

j) Zieleń malachitowa, $2\%(m/V)$ roztwór alkoholowy.

k) Fluorekson (kalceina); 1 g wskaźnika rozetrzeć z 100 g chlorku potasowego.

l) Roztwory wzorcowe wapnia, roztwory o stężeniu molowym $c(\text{CaO}) = 0,05 \text{ mol/l}$ i $c(\text{CaO}) = 0,025 \text{ mol/l}$. Odważyć 5,0044 i 2,5022 g węglanu wapniowego uprzednio wysuszonego w temperaturze 150°C do stałej masy, rozpuścić w zlewkach pojemności 400 ml w jak najmniejszej ilości roztworu kwasu solnego 1+1. Roztwory ogrzać do wrzenia i gotować kilka minut w celu odpędzenia dwutlenku węgla, następnie ochłodzić, przenieść do kolb pomiarowych pojemności 1 l, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

l) Wersenian dwusodowy (EDTA), roztwory mianowane o stężeniu molowym $c(\text{EDTA}) = 0,05 \text{ mol/l}$ i $c(\text{EDTA}) = 0,025 \text{ mol/l}$. Odważyć 18,6112 i 9,3056 g wersenianu dwusodowego dwuwodnego, wysuszonego w temperaturze 80°C do stałej masy. Odważki rozpuścić osobno w wodzie, przenieść do kolb pomiarowych pojemności 1 l, uzupełnić do kreski wodą, wymieszać. Miano roztworów nastawić w następujący sposób: do kolby stożkowej odmierzyć biuretą 20 ml roztworu wzorcowego wapnia o stężeniu molowym $c(\text{CaO}) = 0,05 \text{ mol/l}$, rozcieńczyć wodą do około 200 ml, dodać niewielką ilość fluoreksonu oraz $20 \div 30$ ml roztworu wodorotlenku potasowego i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego o stężeniu molowym $c(\text{EDTA}) = 0,05 \text{ mol/l}$ do przejścia fluoryzującej barwy zielonkawej na różową. W analogiczny sposób postępować przy nastawianiu miana roztworu o stężeniu molowym $c(\text{CaO}) = 0,025 \text{ mol/l}$. W celu ułatwienia obserwacji przejścia zmiany barwy wskaźnika, należy umieścić kolbę na czarnej podkładce. Miano roztworu wersenianu dwusodowego — EDTA (K_1 i K_2) wyrażone w g CaO na 1 ml roztworu obliczyć wg wzorów

$$K_1 = \frac{20 \cdot 0,002804}{V_1} \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{20 \cdot 0,001402}{V_2} \quad (3)$$

w których:

V_1 i V_2 — objętości roztworów EDTA zużytych do miareczkowania, ml,

20 — objętość wzorcowych roztworów wapnia, ml,

0,002804 — zawartość tlenu wapniowego w 1 ml roztworu wzorcowego o $c(\text{CaO}) = 0,05 \text{ mol/l}$, g,

0,001402 — zawartość tlenu wapniowego w 1 ml roztworu wzorcowego o $c(\text{CaO}) = 0,025 \text{ mol/l}$, g.

2.2.4. Wykonanie oznaczania. W tyglu platynowym odważyć 1,0 g próbki analitycznej przygotowanej zgodnie z BN-86/6710-03/02, sprawdzić stałą masę wg PN-81/C-01055. Próbkę wymieszać z 6 g węgla sodowego, nakryć tygiel pokrywką platynową i ogrzewać w piecu lub nad palnikiem podwyższając temperaturę do całkowitego stopienia, tj. do uzyskania ciekłego stopu. Tygiel oziębić, włożyć wraz z pokrywką do parowniczkę szklanej lub porcelanowej o pojemności 300 ml, dodać porcjami 50 ml wody, przykryć parownicę szkiełkiem zegarkowym i dodać 50 ml roztworu kwasu solnego 1+1, ogrzewać na płytce grzejnej dopóki stop nie rozpuści się całkowicie. Po rozpuszczeniu zdjąć szkiełko zegarkowe, opłukać je nad parownicą wodą, tygiel i pokrywkę opłukać również starannie wodą. Zawartość parownicy odparować do sucha w łaźni wodnej. Rozgnieść przecikiem szklanym utworzone grudki, po czym wstawić parownicę do suszarki i suszyć w temperaturze $105 \div 110^{\circ}\text{C}$ w ciągu 1 h. Po ostudzeniu osad zwilżyć 20 ml kwasu solnego (1,18), ogrzać do 50°C , pozostawić na 10 min, dodać 100 ml gorącej wody, wymieszać i po opadnięciu osadu sączyć przez gęsty sączek. Osad na sączku przemyć 2-3 razy gorącym roztworem kwasu solnego 1+9, a następnie gorącą wodą do zaniku reakcji na jony chlorkowe. Przesącz przemieścić do tej samej parownicy, odparować do sucha na łaźni wodnej i pozostawić w suszarce o temperaturze $105 \div 110^{\circ}\text{C}$ na 1 h. Po ostudzeniu wydzieloną dodatkowo niewielką ilość krzemionki zwilżyć 10 ml kwasu solnego (1,18) i po 10 min dodać 40 ml gorącej wody i przesączyć przez mały gęsty sączek. Przemyć najpierw gorącym roztworem kwasu solnego 1+9, a następnie gorącą wodą. Przesącz zachować. Oba sączki z osadami krzemionki umieścić w tyglu platynowym, w którym stapiano próbkę, wysuszyć, spopielić i wyprażyć. Osad krzemionki zwilżyć 5 kroplami kwasu siarkowego, dodać 10 ml kwasu fluorowodorowego i odparować początkowo na łaźni wodnej, a po rozpuszczeniu się krzemionki na łaźni piaskowej do pojawienia się białych dymów SO_3 . Po ostudzeniu dodać 5 ml kwasu fluorowodorowego i odparować do sucha. Pozostałość w tyglu stopić z niewielką ilością pirosiarczuanu potasowego, rozpuścić w gorącej wodzie zakwaszonej kwasem solnym, a otrzymany roztwór dołączyć do zachowanego przesączu i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 250 ml, uzupełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

W przypadku oznaczania tlenu wapniowego w surowcach mineralnych węglanowych, przed stopieniem próbki należy wykonać jej rozkład kwasem solnym. W tym celu odważyć próbkę należy umieścić w zlewce, przykryć szkiełkiem zegarkowym, dodać 5 ml wody i 15 ml kwasu solnego (1,18), po zakończeniu burzliwej reakcji opłukać ścianki zlewki i szkiełko zegarkowe i ogrzewać początkowo na łaźni wodnej, a po całkowitym zakończeniu reakcji rozkładu na łaźni piaskowej do sucha. Następnie suszyć w suszarce w temperaturze $105 \div 110^{\circ}\text{C}$ przez 1 h. Po ochłodzeniu zlewki osad zwilżyć 5 ml kwasu solnego (1,18), ogrzewać przez 5 min na łaźni piaskowej, dodać 50 ml wrzącej wody

i przesączyć do kolby pomiarowej pojemności 250 ml. Sączek umieścić w tyglu platynowym, wysuszyć, spopielić i pozostałość stopić z 0,5 g pirosiarczuanu potasowego. Stop rozpuścić w 10 ml roztworu kwasu solnego 1+1 na gorąco. Roztwór po rozpuszczeniu stopu dołączyć do przesączu pozostawionego w kolbie pomiarowej pojemności 250 ml, uzupełnić roztwór w kolbie do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Z tak przygotowanych roztworów, znajdujących się w kolbie pomiarowej pojemności 250 ml, w zależności od zawartości tlenu wapniowego w badanym surowcu mineralnym, odmierzyc do zlewki pojemności 400 ml $20 \div 100$ ml roztworu. W zależności od zawartości tlenu wapniowego w badanym surowcu mineralnym odmierzyc do zlewki pojemności 400 ml $20 \div 100$ ml roztworu znajdującego się w kolbie pomiarowej pojemności 250 ml. Roztwór podgrzać do wrzenia, a następnie kroplami wprowadzić amoniak do pojawienia się trwałego zmętnienia. Rozpuścić zmętnienie dodając roztworu kwasu solnego 1+1, po czym dodać 30% (m/m) roztworu urotropiny do uzyskania $\text{pH} = 5$ i dodatkowo jeszcze $15 \div 20$ ml tego roztworu. Zawartość zlewki ogrzewać przez $5 \div 10$ min w temperaturze nie przekraczającej 80°C . Osad wodorotlenków przesączyć przez sączek średniej gęstości, przemyć kilkakrotnie 1% roztworem urotropiny ogrzanym do temperatury około 50°C . Jeżeli zawartość tlenu wapniowego nie przekracza 1% (m/m), przesącz zbierać do kolby stożkowej pojemności 500 ml, do dalszego oznaczania użyć całość przesączu. Po ochłodzeniu roztwór rozcieńczyć wodą do około 200 ml, dodać kilka kropli roztworu zieleni malachitowej i dodając roztworu wodorotlenku potasowego doprowadzić roztwór do $\text{pH} = 12 \div 13$, do zaniku barwy wskaźnika, po czym dodać jeszcze $10 \div 20$ ml nadmiaru wodorotlenku potasowego. Dodać niewielką ilość fluoroksenu i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego o stężeniu molowym $c(\text{EDTA}) = 0,025 \text{ ml/l}$ do zmiany fluorozującej barwy zielonkawej na różową. Jeżeli zawartość tlenu wapniowego wynosi $1 \div 5\%$ (m/m), przesącz po wytrąceniu wodorotlenków urotropiną przenieść do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Do miareczkowania pobrać 100 ml roztworu, rozcieńczyć wodą do około 200 ml i dalej postępować wg podanego sposobu, stosując roztwór wersenianu dwusodowego o $c(\text{EDTA}) = 0,025 \text{ mol/l}$. Do oznaczania tlenu wapniowego przy zawartości powyżej 5% (m/m) należy stosować roztwór wersenianu dwusodowego o $c(\text{EDTA}) = 0,05 \text{ mol/l}$.

2.2.5. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu wapniowego (X) obliczyć w procentach (m/m) wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K}{m} \cdot 100 \quad (4)$$

w którym:

V — objętość zużytego roztworu EDTA, ml,

K — miano roztworu EDTA wyrażone w gramach CaO na 1 ml roztworu, g,

m — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g.

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

do 1%(m/m) — 0,10%(m/m),

od 1% do 5%(m/m) — 0,15%(m/m),

od 5% do 10%(m/m) — 0,20%(m/m),

powyżej 10%(m/m) — 0,30%(m/m).

Do oznaczania tlenku wapniowego można wykorzystać również część przesączu po oddzieleniu krzemionki — wg BN-86/6710-03/24.

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 wykonywania 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. Zyta Charkiewicz — Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Kruszyw Budowlanych.