

PRODUKTY NIEORGANICZNE	NORMA BRANŻOWA	BN-75
	Kwas fosforowy Metody badań	6014-05
		Zamiast BN-70/6014-03 ¹⁾
		Grupa katalogowa X 12

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody badań kwasu fosforowego technicznego, termicznego i ekstrakcyjnego: surowego, zateżonego i oczyszczonego.

1.2. Rodzaje metod badań. Norma obejmuje następujące metody badań kwasu fosforowego technicznego:

- oznaczanie zawartości kwasu fosforowego i fosforanów w przeliczeniu na H_3PO_4 ,
- oznaczanie zawartości wolnych kwasów w przeliczeniu na H_3PO_4 ,
- oznaczanie zawartości siarczanów,
- oznaczanie zawartości wapnia,
- oznaczanie zawartości żelaza,
- oznaczanie zawartości ołowiu,
- oznaczanie zawartości arsenu,
- oznaczanie zawartości krzemionki,
- oznaczanie zawartości fluoru,
- oznaczanie zawartości chlorków,
- oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie,
- oznaczanie zawartości substancji redukujących $KMnO_4$ w przeliczeniu na H_3PO_3 ,
- oznaczanie gęstości.

1.3. Zakres stosowania metod - wg tabl. 1.

Tablica 1

Związki lub pierwiastki	Metoda	Zakres stosowania
Kwas fosforowy	alkalimetryczna	powyżej 5%
	miareczkowa z zastosowaniem chlorku magnezowego	powyżej 5%
Wolne kwasy	potencjometryczna	powyżej 5%
Siarczany	miareczkowa po redukcji siarczanów do siarczków	0,01 ÷ 2%
	miareczkowa z zastosowaniem nitchromazo	2 ÷ 6%
	wagowa	powyżej 0,2%

¹⁾ W zakresie metod badań.

od. tabl. 1

Związki lub pierwiastki	Metoda	Zakres stosowania
Wapń	kompleksometryczna	powyżej 0,05%
	manganometryczna	powyżej 0,05%
Żelazo	fotokolorymetryczna z zastosowaniem 2,2'-dwupirydyli	0,1 ÷ 1,5%
Ołów	fotokolorymetryczna z zastosowaniem ditionu	0,0004 ÷ 0,025%
Arsen	fotokolorymetryczna z zastosowaniem dwuetylodwutiokarbaminianu srebra	0,0005 ÷ 0,01%
Krzemionka	fotokolorymetryczna w postaci zredukowanego kompleksu krzemomolibdenowego	0,25 ÷ 1%
Fluor	miareczkowa po destylacji	0,15 ÷ 6%
	z zastosowaniem elektrody fluorkowej	0,04 ÷ 2%
Chlorki	merkurymetryczna	powyżej 0,02%
Substancje redukujące $KMnO_4$ jako H_3PO_3	manganometryczna	powyżej 0,02%
Substancje nierozpuszczalne	wagowa	powyżej 0,05 kg/dm ³

2. BADANIA

2.1. Postanowienia ogólne. Przy wykonywaniu analizy należy stosować odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. oraz wodę destylowaną lub o równoważnej czystości.

2.2. Przygotowanie kwasu do badań. Kwas przeznaczony do badań powinien być uprzednio sklarowany przez odwirowanie, odstanie lub przesączenie przez tygiel do sączenia G3.

Odwagi do wszystkich oznaczeń należy wykonać zaraz po przygotowaniu kwasu do badań ze względu na możliwość ewentualnego dalszego wytrącania się osadu.

Zgłoszona przez Zakłady Chemiczne POLICE

Ustanowiona przez Naczelnego Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego dnia 15 marca 1975 r.
jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 października 1975 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 12/1975 poz. 42)

2.3. Oznaczanie zawartości kwasu fosforowego i fosforanów

2.3.1. Oznaczanie zawartości kwasu fosforowego metodą alkalimetryczną

2.3.1.1. Zasada metody. Miareczkowanie kwasu fosforowego mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego wobec tymoloftaleiny.

Metodę stosuje się w przypadku kwasu fosforowego termicznego.

2.3.1.2. Odczynniki i roztwory

a) Tymoloftaleina, roztwór 0,1-procentowy w alkoholu etylowym.

b) Wodorotlenek sodowy, roztwór 1n.

2.3.1.3. Wykonanie oznaczania. Około 2 g badanego kwasu fosforowego termicznego odważyć z dokładnością do 0,0002 g w zamkniętym naczyniu wagowym. Próbkę przenieść ilościowo do kolby stożkowej o pojemności 300 cm³, dodać 100 cm³ wody, 0,5 cm³ roztworu tymoloftaleiny i po wymieszaniu miareczkować roztworem wodorotlenku sodowego do uzyskania niebieskiego zabarwienia wskaźnika.

2.3.1.4. Obliczanie wyników. Zawartość kwasu fosforowego - H_3PO_4 (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{V \cdot 0,049 \cdot 100}{m} \quad \frac{V \cdot 4,9}{m}$$

w którym:

V - objętość ściśle 1n roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania, cm³,

m - odważka badanego kwasu fosforowego termicznego, g,

0,049 - ilość kwasu fosforowego (H_3PO_4), odpowiadająca 1 cm³ ściśle 1n roztworu wodorotlenku sodowego, g.

2.3.1.5. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż o 0,5% wyniku niższego.

2.3.2. Oznaczanie zawartości całkowitego P_2O_5 w przeliczeniu na kwas fosforowy metodą miareczkową z zastosowaniem chlorku magnezowego

2.3.2.1. Zasada metody. Miareczkowanie fosforanów mianowanym roztworem chlorku magnezowego w alkalicznym środowisku wodno-alkoholowym wobec tymoloftaleksonu i fenoloftaleiny, po uprzednim zamaskowaniu kationów przeszkadzających (Ca, Fe, Al) wersenianem dwusodowym. Metodę stosuje się w przypadku kwasu fosforowego ekstrakcyjnego.

2.3.2.2. Przyrządy. Mieszadło magnetyczne.

2.3.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Alkohol etylowy 96-procentowy, metylowy lub aceton.

b) Bufor amonowy, roztwór: 50 g chlorku amonowego rozpuścić w wodzie, dodać 400 cm³ amoniaku (0,91), rozcieńczyć wodą do objętości 1 dm³ i wymieszać.

c) Chlorek magnezowy, roztwór 0,05m.

d) Fenoloftaleina, roztwór 1-procentowy w alkoholu etylowym.

e) Fosforan jednopotasowy (wg Soerensen'a), roztwór wzorcowy 0,05m: 1,7011 g fosforanu jednopotasowego (KH_2PO_4) rozpuścić w wodzie i rozcieńczyć do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 250 cm³.

f) Tymoloftaleksen.

g) Wersenian dwusodowy (EDTA), roztwór około 0,05m.

2.3.2.4. Nastawienie miana 0,05m roztworu chlorku magnezowego. Do zlewki pojemności 250 cm³ odmierzyć biuretą 25 cm³ roztworu fosforanu jednopotasowego, dodać 10 cm³ wody, 10 cm³ buforu amonowego, 35 cm³ alkoholu etylowego (metylowego lub acetonu) oraz 2÷3 kropli fenoloftaleiny i szczyptę tymoloftaleksonu.

Następnie do roztworu, przy ciągłym mieszaniu na mieszadle magnetycznym, dodać z biurety połowę objętości chlorku magnezowego potrzebnej do całkowitego wytrącania fosforanów ($12 \div 13$ cm³) i mieszać około 5 min. Zabarwienie roztworu zmienia się z niebieskiego na różowe. Następnie dodać ponownie szczyptę tymoloftaleksonu i domiareczkować roztwór małymi porcjami chlorku magnezowego do uzyskania niebieskiego zabarwienia wskaźnika nie znikającego w ciągu 1 min.

Należy wykonać co najmniej 3 równoległe miareczkowania roztworu wzorcowego.

Poprawkę miana 0,05m roztworu chlorku magnezowego (a) obliczyć wg wzoru

$$a = \frac{25}{V}$$

w którym:

V - objętość 0,05m roztworu chlorku magnezowego zużytego do zmiareczkowania 25 cm³ wzorcowego 0,05m roztworu fosforanu jednopotasowego, cm³.

2.3.2.5. Wykonanie oznaczania. W zamkniętym naczyniu wagowym odważyć z dokładnością do 0,0002 g około 3 g kwasu fosforowego surowego albo oczyszczonego lub około 2 g kwasu fosforowego zatężonego przygotowanego wg 2.2. Próbkę przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać (roztwór A).

Do kolby stożkowej pojemności 250 cm³ odmierzyć pipetą 25 cm³ badanego roztworu, dodać 5 cm³ wersenianu dwusodowego, 10 cm³ buforu amonowego oraz szczyptę tymoloftaleksonu.

Odmiareczkować nadmiar wersenianu roztworem chlorku magnezowego do zmiany zabarwienia wskaźnika z szaroniebieskiego na wyraźnie niebieskie (miareczkowanie I).

Następnie dodać 35 cm³ alkoholu etylowego (metylowego lub acetonu) 2÷3 kropli fenoloftaleiny i przy ciągłym mieszaniu roztworu na mieszadle magnetycznym odmierzyć z biurety 12÷13 cm³ chlorku magnezowego.

Roztwór mieszać około 5 min. Zabarwienie roztwo-

ru zmienia się z niebieskiego na różowe. Dodać szczyptę tymolofaleksonu i następnie domiareczkować badany roztwór, dodając chlorek magnezowy małymi porcjami do uzyskania niebieskiego zabarwienia wskaźnika, nie znikającego w ciągu 1 min (miareczkowanie II).

2.3.2.6. Obliczanie wyników. Zawartość fosforanów jako H_3PO_4 (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{V \cdot 0,0049 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} = \frac{V \cdot 4,9}{m}$$

w którym:

- V - objętość ściśle 0,05m roztworu chlorku magnezowego zużytego do miareczkowania fosforanów (miareczkowanie II), cm^3 ,
 m - odważka badanego kwasu fosforowego, g,
 0,0049 - ilość kwasu fosforowego (H_3PO_4) odpowiadająca 1 cm^3 ściśle 0,05m roztworu chlorku magnezowego.

2.3.2.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż o 0,5% wyniku niższego.

2.4. Oznaczanie zawartości wolnych kwasów w kwasie fosforowym ekstrakcyjnym w przeliczeniu na H_3PO_4 .

2.4.1. Zasada metody. Wytrącenie fosforanów przeszkadzających kationów (Fe, Al, Ca) przez potencjometryczne miareczkowanie roztworem wodorotlenku sodowego do skoku potencjału przy pH około 9. Odsączenie powstałego osadu. Zalkalizowanie przesączu do pH 9,5 i miareczkowanie powrotne od pH 9 mianowanym roztworem kwasu solnego do skoku potencjału około pH 4 wg równania:



Miareczkowanie drugie odpowiada zawartości wolnego kwasu fosforowego w badanej próbce.

2.4.2. Przyrządy. Pehametr zaopatrzony w elektrodę szklaną i kalomelową.

2.4.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny, roztwór 0,5n.
 b) Wodorotlenek sodowy, roztwór 0,5n.

2.4.4. Wykonanie oznaczania. Około 2 do 3 g badanego kwasu fosforowego ekstrakcyjnego odważyć w zamkniętym naczyniu wagowym z dokładnością do 0,0002 g. Próbkę przenieść ilościowo do zlewki pojemności 250 cm^3 i rozcieńczyć wodą do objętości około 50 cm^3 . Następnie roztwór miareczkować potencjometrycznie roztworem wodorotlenku sodowego do skoku potencjału przy pH około 9 (unikać większego alkaliczowania ze względu na możliwość rozpuszczania się fosforanu glinu). Osad fosforanów odsączyć i przemyć kilkakrotnie wodą. Przesącz zalkalizować do pH 9,5 i miareczkować kwasem solnym do pH 9 do skoku potencjału przy pH około 4.

2.4.5. Obliczanie wyników. Zawartość wolnych kwasów H_3PO_4 (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{V \cdot 0,049 \cdot 100}{m} = \frac{V \cdot 4,9}{m}$$

w którym:

- V - objętość ściśle 0,5n roztworu kwasu solnego zużytego na zmiareczkowanie badanego roztworu od pH - 9 do pH - 4, cm^3 ,
 m - odważka badanego kwasu fosforowego, g,
 0,049 - ilość kwasu fosforowego odpowiadająca 1 cm^3 ściśle 0,5n roztworu kwasu solnego, g.

2.4.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż o 0,5% wyniku niższego.

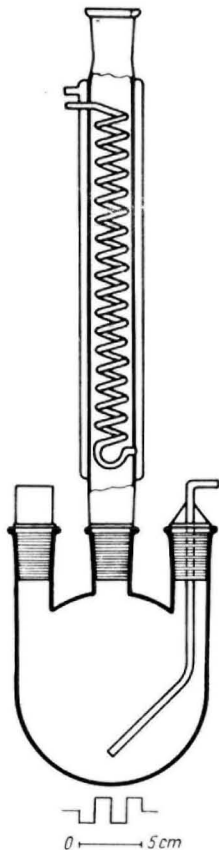
2.5. Oznaczanie zawartości siarczanów

2.5.1. Oznaczanie zawartości siarczanów metodą miareczkową po redukcji ich do siarkowodoru w kwasie fosforowym termicznym i ekstrakcyjnym oczyszczonym

2.5.1.1. Zasada metody. Redukcja siarczanów do siarkowodoru mieszaniną kwasów jodowodorowego i podfosforowego. Zaabsorbowanie oddestylowanego siarkowodoru w wodno-acetonowym roztworze wodorotlenku sodowego i miareczkowanie roztworem octanu rtęciowego wobec ditizonu jako wskaźnika.

2.5.1.2. Aparatura i przyrządy

- a) Aparat do przygotowania roztworu redukującego (rys.1), którego części łączone są na szlif.



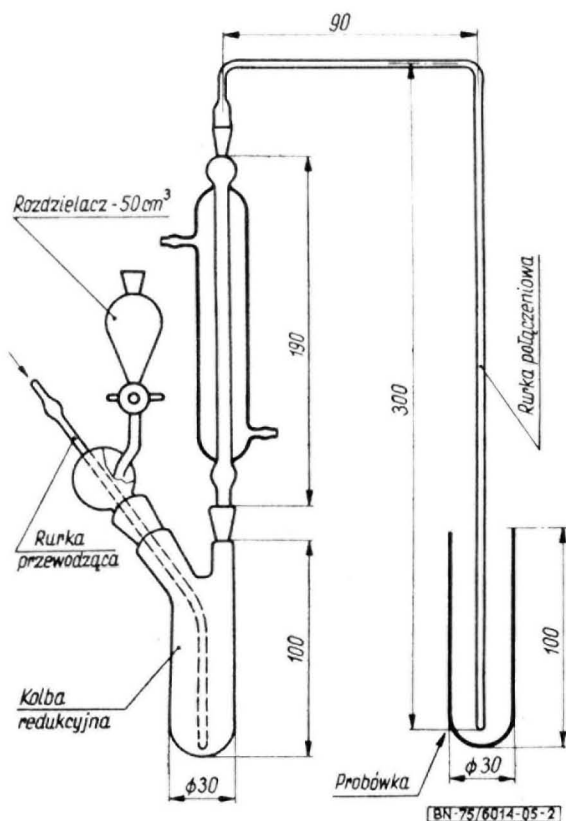
0 5 cm

BN-75/6014-05-1

Rys. 1

b) Aparat do redukcji i destylacji (rys.2), którego wszystkie części łączone są na szlif.

c) Mikrobiureta kalibrowana co $0,01 \text{ cm}^3$.



Rys. 2

2.5.1.3. Odczynniki i roztwory

- Aceton.
- Azot.
- Ditizon, roztwór acetonowy 0,05-procentowy.
- Kwas solny, roztwór (2 : 1).
- Octan rtęciowy, roztwór 0,001m. Rozpuścić 0,3187 g octanu rtęciowego - $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ w wodzie i uzupełnić objętość roztworu w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm^3 do kreski.
- Piragalol, roztwór wodny 25-procentowy rozcieńczony 30-procentowym roztworem wodorotlenku potasowego w stosunku 1 + 1.
- Roztwór redukujący: do kolby okrągłodennej pojemności 1 dm^3 aparatu do redukcji (rys.1) wprowadzić kolejno, przepuszczając strumień azotu:
 - 120 cm^3 kwasu jodowodorowego około 67-procentowego lub 200 cm^3 - 40-procentowego,
 - 50 cm^3 kwasu podfosforowego $[\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2)]$ 50-procentowego,
 - 100 cm^3 kwasu solnego (1,19).

Kolbę połączyć z chłodnicą Liebiga i przepuszczając cały czas strumień azotu, utrzymywać jej zawartość w stanie wrzenia w ciągu 4 godz (przy przepływie wody przez chłodnicę).

Następnie ostudzić do temperatury otoczenia, przepuszczając cały czas strumień azotu.

Roztwór redukujący przechowywać w butelce z ciemnego szkła z doszlifowanym korkiem, przez

którą przepuszczano uprzednie strumień azotu.

h) Siarczan sodowy, roztwór wzorcowy 0,001m. Odważyć 0,1420 g siarczanu sodowego bezwodnego, wysuszonego uprzednio w temperaturze 110°C , ostudzonego w eksykatorze i rozpuścić w wodzie, a następnie w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm^3 rozcieńczyć wodą do kreski. 1 cm^3 tego roztworu zawiera $0,096 \text{ mg SO}_4^{2-}$.

i) Wodorotlenek sodowy, roztwór około 1n.

2.5.1.4. Nastawienie miana 0,001m roztworu octanu rtęciowego. Do probówki aparatu do redukcji i destylacji (rys.2) wprowadzić 5 cm^3 wodorotlenku sodowego, 5 cm^3 acetonu i $0,1 \text{ cm}^3$ ditizonu.

Po wymieszaniu roztworu dodawać kroplami octan rtęciowy do zmiany zabarwienia z żółtego na różowe.

Do suchej kolby redukcyjnej wprowadzić 1 cm^3 wzorcowego roztworu siarczanu sodowego, odmierzonego za pomocą mikrobiurety.

Połączyć wszystkie części aparatu, jak wskazuje rys.2 i przepuszczać przez aparat, za pomocą rurki przewodzącej słaby strumień azotu przechodzący przez płuczkę zawierającą piragalol.

Następnie za pomocą rozdzielacza, nie przerywając przepływu azotu wprowadzić do kolby redukcyjnej 10 cm^3 roztworu redukującego. Kolbę redukcyjną zanurzyć częściowo we wrzącej kąpieli wodnej na 30 min, przepuszczając cały czas strumień azotu. Po zakończeniu ogrzewania przepuszczać azot jeszcze w ciągu 5 min. Uwolniony siarkowodor zostaje zaabsorbowany w roztworze wodno-acetonowym wodorotlenku sodowego, który zabarwia się na żółto.

Ewentualne powstanie zabarwienia niebiesko-zielonego wskazuje na zbyt dużą ilość kwasu solnego wprowadzonego do naczynia redukcyjnego. Próbę należy wówczas powtórzyć.

Rozłączyć poszczególne części aparatury, przełożyć rurkę połączeniową kilkoma cm^3 mieszaniny wody i acetonu w stosunku 1 : 1, zbierając ciecz z przemycia w probówce. Otrzymany roztwór miareczkować z mikrobiurety roztworem octanu rtęciowego do uzyskania różowego zabarwienia wskaźnika.

Masę siarczanów (m_1) w miligramach, odpowiadającą 1 cm^3 0,001m roztworu octanu rtęciowego, obliczyć wg wzoru

$$m_1 = \frac{1}{V_0} \cdot 0,096$$

w którym:

V_0 - objętość 0,001m roztworu octanu rtęciowego zużyta do miareczkowania siarkowodoru wydzielonego w czasie redukcji 1 cm^3 roztworu wzorcowego siarczanu sodowego, cm^3 ,

0,096 - masa siarczanów (SO_4) odpowiadająca 1 cm^3 ściśle 0,001m roztworu wzorcowego siarczanu sodowego, mg.

2.5.1.5. Wykonanie oznaczania. Odważyć z dokładnością do 0,1 g 50 g kwasu fosforowego termicznego lub 10 g kwasu fosforowego ekstrakcyjnego oczyszczonego.

W przypadku kwasu termicznego próbkę przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³, a w przypadku kwasu ekstrakcyjnego do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³.

Roztwór rozcieńczyć wodą do kreski i dobrze wymieszać.

Do kolby redukcyjnej aparatu (rys.2) odmierzyć 2 cm³ badanego roztworu. Połączyć poszczególne części aparatu zgodnie z rys.2.

Do próbki wprowadzić 5 cm³ wodorotlenku sodowego, 5 cm³ acetonu i 0,1 cm³ ditizonu. Roztwór wymieszać i dodawać kroplami roztwór octanu rtęciowego do zmiany zabarwienia wskaźnika z żółtego na różowe. Następnie przepuszczać przez aparat słaby strumień azotu, przechodzący przez płuczkę zawierającą pirogalol.

Za pomocą rozdzielacza wprowadzić do kolby redukcyjnej 10 cm³ roztworu redukującego i dalej postępować zgodnie z 2.5.1.4.

W przypadku większej lub mniejszej niż normowana zawartości siarczanów w badanym produkcie, należy tak dobrać odważkę do bezpośredniego oznaczania, aby zawierała od 0,05 do 0,2 mg SO₄ oraz wody nie więcej niż 2 cm³.

2.5.1.6. Obliczania wyników. Zawartość siarczanów SO₄ (X₃) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{V_1 \cdot m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot 2 \cdot 1000} = \frac{V_1 \cdot m_1 \cdot V \cdot 0,05}{m}$$

w którym:

- V₁ - objętość 0,001m roztworu octanu rtęciowego zużytego do miareczkowania, cm³,
- m₁ - ilość siarczanów (SO₄) odpowiadająca 1 cm³ 0,001m roztworu octanu rtęciowego oznaczona wg 2.5.1.4, mg,
- V - objętość do jakiej rozcieńczono odważkę badanego kwasu fosforowego, cm³,
- m - odważka badanego kwasu fosforowego, g.

2.5.1.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż o 20% wyniku niższego.

Dopuszcza się oznaczanie siarczanów metodą nefelometryczną zgodnie z PN-68/C-04519.

Rozjemczą metodą dla kwasu termicznego jest metoda objętościowa po redukcji siarczanów do siarkowodoru.

2.5.2. Oznaczanie zawartości siarczanów metodą miareczkową z zastosowaniem nitchromazo dla kwasu ekstrakcyjnego surowego i zatężonego oraz oczyszczonego po dodaniu wzorca SO₄²⁺ do badanej próbki

2.5.2.1. Zasada metody. Miareczkowanie siarczanów w kwaśnym środowisku wodno-acetonowym mianowanym roztworem chlorku barowego wobec wskaźnika nitchromazo. W czasie miareczkowania wytrąca się siarczan barowy.

Nadmiar soli barowej reaguje ze wskaźnikiem barwiąc w punkcie równoważnikowym roztwór na błękitno.

W przypadku kwasu fosforowego oczyszczonego, w którym duża w stosunku do siarczanów ilość wapnia przeszkadza oznaczaniu, należy w celu uzyskania wyraźnej zmiany zabarwienia wskaźnika w punkcie równoważnikowym, do badanego roztworu dodać znaną objętość wzorcowego roztworu siarczanów (H₂SO₄), którą następnie uwzględnić się przy obliczaniu wyniku.

2.5.2.2. Przyrządy

a) Pehametr zaopatrzony w elektrodę szklaną i kalomelową.

b) Mieszadło magnetyczne.

2.5.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Aceton.

b) Chlorek barowy, roztwór 0,02n. Miano roztworu należy nastawić miareczkując w sposób podany w 2.5.2.4 2 cm³ 0,02n roztworu kwasu siarkowego.

c) Kwas siarkowy, roztwór 0,02n.

d) Nitchromazo, roztwór wodny 0,2-procentowy.

2.5.2.4. Wykonanie oznaczania. Do kolbki stożkowej pojemności 100 cm³ odmierzyć pipetą 5 cm³ roztworu A przygotowanego wg 2.3.2.5. W przypadku kwasu fosforowego oczyszczonego do odmierzonego badanego roztworu dodać 2,0 cm³ kwasu siarkowego.

Roztwór rozcieńczyć do objętości 10 cm³. Sprawdzić pH roztworu, które powinno wynosić 1,7 ÷ 2. Następnie dodać 10 cm³ acetonu, 2 krople nitchromazo i miareczkować roztwór powoli, mieszając cały czas na mieszadle magnetycznym, roztworem chlorku barowego do uzyskania trwałej, nie znikającej w ciągu 2 min błękitnej barwy wskaźnika.

Rozcieńczenie badanego kwasu do oznaczania siarczanów jest tak dobrane, że gwarantuje zasadniczo żądany zakres pH. W przypadku pH powyżej 2 należy skorygować je dodając kroplami kwas solny (1 : 1). W przypadku pH poniżej 1,7 należy zmniejszyć odpowiednio dawkę badanego kwasu (jony NH₄, Na, K przeszkadzają oznaczaniu).

W przypadku większej lub mniejszej niż normowana zawartości siarczanów w badanym produkcie, należy dobrać taką odważkę próbki do bezpośredniego oznaczania, aby zużycie 0,02n roztworu chlorku barowego wynosiło 1 ÷ 3 cm³.

2.5.2.5. Obliczanie wyników. Zawartość siarczanów SO₄ (X₃) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{V \cdot 0,00096 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 5} = \frac{V \cdot 4,8}{m}$$

w którym:

- V - objętość ściśle 0,02n roztworu barowego zużytego do miareczkowania, cm³,
- m - odważka badanego kwasu fosforowego, g,
- 0,00096 - ilość siarczanów (SO₄) odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,02n roztworu chlorku barowego, g.

2.5.2.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku niższego.

2.5.3. Oznaczanie zawartości siarczanów metodą wagową (arbitrażową) dla kwasu fosforowego surowego, zateżonego i oczyszczonego

2.5.3.1. Zasada metody. Wytrącenie siarczanu barowego z silnie kwaśnego roztworu przez powolne dodawanie badanego kwasu fosforowego do gorącego roztworu chlorku barowego i wyprażenie odsączonego osadu do stałej masy.

2.5.3.2. Przyrządy. Mieszkadło magnetyczne.

2.5.3.3. Odczynniki i roztwory

- Azotan srebra, roztwór około 0,1n zakwaszony kwasem azotowym.
- Chlorek barowy, roztwór 10-procentowy.
- Kwas solny (1,19).

2.5.3.4. Wykonanie oznaczania. 10 g badanego kwasu fosforowego, odważonego z dokładnością do 0,1 g rozcieńczyć w kolbie pomiarowej pojemności 250 cm³ wodą do kreski i wymieszać.

Do zlewki pojemności 400 cm³ wprowadzić 25 cm³ roztworu chlorku barowego, 10 cm³ kwasu solnego i po rozcieńczeniu wodą do objętości około 200 cm³ ogrzać roztwór do wrzenia.

Do gorącego roztworu dodawać kroplami za pomocą pipety, cały czas mieszając, 25,0 cm³ roztworu badanego kwasu fosforowego.

Roztwór łagodnie ogrzewać aż do opadnięcia osadu, a następnie przesączyć przez twardy sączek. Sączek z osadem przemyć gorącą wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy (próbą z azotanem srebra), następnie wysuszyć, spalić i wyprażyć w temperaturze 800°C do stałej masy.

2.5.3.5. Obliczanie wyników. Zawartość siarczanów SO₄ (X₃) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot 0,4115 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} = \frac{m_1 \cdot 411,5}{m}$$

w którym:

m₁ - masa wyprażonego osadu siarczanu barowego, g,

m - odważka badanej próbki, g,

0,4115 - współczynnik do przeliczenia



2.5.3.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku niższego.

2.6. Oznaczanie zawartości wapnia w kwasie fosforowym ekstrakcyjnym surowym, zateżonym i oczyszczonym metodą kompleksometryczną lub manganometryczną (arbitrażową)

2.6.1. Oznaczanie zawartości wapnia metodą kompleksometryczną

2.6.1.1. Zasada metody. Wytrącanie wapnia w postaci CaSO₄ w środowisku kwasu siarkowego. Rozpuszczenie odsączonego osadu w kwasie solnym, miareczkowanie wapnia roztworem wersenianu dwusodowego wobec kalcesu jako wskaźnika.

2.6.1.2. Przyrządy. Mieszkadło magnetyczne.

2.6.1.3. Odczynniki i roztwory

- Alkohol metylowy.
- Kalces wymieszany i roztarty z chlorkiem sodowym w stosunku 1 : 100.
- Kwas siarkowy (2 : 1).
- Kwas solny (1 : 1).
- Trójetanoloamina.
- Wersenian dwusodowy, roztwór 0,02m.
- Wodorotlenek potasowy lub sodowy, roztwór 4n.

2.6.1.4. Wykonanie oznaczania. Około 10 g badanego kwasu fosforowego odważyć w zlewce pojemności 150 cm³ z dokładnością do 0,01 g. Do próbki dodać 15 cm³ kwasu siarkowego, 10 cm³ alkoholu metylowego i mieszać całość na mieszkadle magnetycznym w ciągu 15 min.

Wytrącony osad odsączyć przez mały gęsty sączek, przemywając kilkakrotnie (3 ÷ 5 razy) małymi porcjami alkoholu metylowego. Sączek rozłożyć na lejku, osad spłukać wodą do zlewki i rozpuścić w małej objętości gorącego kwasu solnego, opłukując nim sączek. Następnie sączek spłukać wodą.

Roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Do kolby stożkowej pojemności 500 cm³ odmierzyć pipetą: w przypadku kwasu fosforowego o zawartości wapnia poniżej 0,5% - 100 cm³ badanego roztworu, w przypadku kwasu fosforowego o zawartości wapnia 0,5% i wyższej - 25 cm³ badanego roztworu. Do próbki dodać 3 ÷ 4 kropli trójetanoloaminy i rozcieńczyć roztwór wodą do objętości około 200 cm³.

Następnie zobojętnić próbkę wobec papierka wskaźnikowego 4n roztworem wodorotlenku potasowego dodając w nadmiarze 12 cm³ tego roztworu (około 6 cm³ 4n roztworu KOH na każde 100 cm³ badanego roztworu). Roztwór miareczkować wersenianem dwusodowym, dodając go kroplami wobec kalcesu do zmiany zabarwienia wskaźnika z różowego na trwałe niebieskie.

W przypadku większej lub mniejszej niż normowana zawartości wapnia w badanym produkcie, należy tak dobrać odważkę próbki do bezpośredniego oznaczania, aby na miareczkowanie jej zostało zużyte kilka cm³ 0,02m wersenianu dwusodowego.

2.6.1.5. Obliczanie wyników. Zawartość wapnia Ca (X₄) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{V \cdot 0,0008016 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot V_1} = \frac{V \cdot 20,04}{m \cdot V_1}$$

w którym:

V - objętość ściśle 0,02m roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania, cm³,

m - odważka badanego kwasu fosforowego, g,

V₁ - objętość roztworu pobrana do analizy, cm³,

0,0008016 - ilość wapnia (Ca) odpowiadająca

1 cm³ ściśle 0,02m roztworu wersenianu dwusodowego, g.

2.6.1.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku niższego.

2.6.2. Oznaczanie zawartości wapnia metodą man-ganometryczną

2.6.2.1. Zasada metody. Oddzielenie wapnia w postaci szczawianu wapniowego. Rozpuszczenie odsączonego osadu i zmiareczkowanie jonu szczawianowego roztworem nadmanganianu potasowego.

2.6.2.2. Odczynniki i roztwory

- Amoniak, roztwór 10-procentowy.
- Kwas cytrynowy, roztwór 10-procentowy.
- Kwas siarkowy, roztwór 1 + 1.
- Nadmanganian potasowy, roztwór 0,1n.
- Oranż metylowy, roztwór wodny 0,1-procentowy
- Szczawian amonowy, roztwór nasycony.

2.6.2.3. Wykonanie oznaczania. Do zlewki pojemności 400 cm³ odważyć z dokładnością do 0,1 g w przypadku kwasu fosforowego o zawartości wapnia poniżej 0,5% - 5 g badanego produktu, w przypadku kwasu fosforowego o zawartości 0,5% wapnia i więcej - 2 g badanego produktu.

Do próbki dodać 50 cm³ wody i całość ogrzać do wrzenia. Do gorącego roztworu dodawać amoniaku do wytrącenia osadu (pH 6), utrzymując temperaturę 60 ÷ 70°C. Następnie, stale mieszając i podgrzewając roztwór, dodać roztworu kwasu cytrynowego do całkowitego rozpuszczenia wytrąconego uprzednio osadu. Po podgrzaniu roztworu do wrzenia dodać 20 cm³ szczawianu amonowego, kilka kropel oranżu metylowego i ewentualnie kilka kropel amoniaku do uzyskania żółtej barwy wskaźnika.

Po opadnięciu osadu szczawianu wapniowego roztwór przesączyć przez sączek o średniej gęstości. Sączek z osadem przemyć dziesięciokrotnie małymi porcjami zimnej wody.

Sączek z osadem przenieść do zlewki, w której wykonano strącenie, dodać około 100 cm³ wody i 20 cm³ kwasu siarkowego. Roztwór podgrzać i miareczkować roztworem nadmanganianu potasowego do uzyskania trwałego nie znikającego w ciągu 1 min różowego zabarwienia.

2.6.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość wapnia Ca²⁺ (X₄) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{V \cdot 0,002 \cdot 100}{m} = \frac{V \cdot 0,2}{m}$$

w którym:

V - objętość ściśle 0,1n roztworu nadmanganianu potasowego użytego do miareczkowania, cm³,

m - odważka badanego kwasu fosforowego, g,
0,002 - ilość wapnia (Ca²⁺) odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1n roztworu nadmanganianu potasowego, g.

2.6.2.5. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią

arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku niższego.

2.7. Oznaczanie zawartości żelaza w kwasie fosforowym termicznym, ekstrakcyjnym surowym, zatężonym i oczyszczonym

2.7.1. Zasada metody. Redukcja żelaza trójwartościowego chlorowodorkiem hydroksyloaminy. Utworzenie kompleksu Fe²⁺-2,2'-dwupirydyli w roztworze octanowym o pH = 3,1.

Pomiar spektrofotometryczny ekstynkcji barwnego kompleksu przy długości fali 522 nm.

2.7.2. Aparatura i przyrządy

- Pehametr zaopatrzony w elektrodę szklaną i kalomelową, o czułości co najmniej 0,1 jednostki pH.
- Spektrofotometr lub fotokolorymetr Spekol z kuetą 1 cm.

2.7.3. Odczynniki i roztwory

a) Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10 - procentowy.

b) 2,2'-dwupirydyli, roztwór: 0,5 g 2,2'-dwupirydyli rozpuścić w 10 cm³ kwasu solnego (1,19) i uzupełnić wodą do objętości 100 cm³.

c) Kwas solny, roztwór (1 : 1).

d) Octan amonowy, roztwór 35-procentowy.

e) Roztwór wzorcowy żelaza (Fe³⁺) przygotowany wg PN-68/C-06500 p.3.2.1.57 i rozcieńczony w stosunku 1:50 0,01n roztworem kwasu siarkowego. 1 cm³ tego roztworu zawiera 0,02 mg Fe³⁺.

2.7.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej

2.7.4.1. Wstępne wyznaczenie pH. Do zlewki pojemności 100 cm³ wprowadzić 10 cm³ kwasu solnego, 40 cm³ wody, dodać 1 cm³ chlorowodorku hydroksyloaminy i 5 cm³ 2,2'-dwupirydyli. Roztwór zamieszać i pozostawić na około 10 min. Następnie posługując się pehametrem doprowadzić roztwór do pH = 3,1 dodając octanu amonowego.

Zanotować objętość dodanego octanu amonowego, a roztwór odrzucić.

2.7.4.2. Przygotowanie skali roztworów wzorcowych i wykreślenie krzywej wzorcowej. Do 5 zlewek pojemności 100 cm³ odmierzyć objętości roztworu wzorcowego żelaza podane w tabl. 2.

Tablica 2

Lp.	Objętość roztworu wzorcowego żelaza cm ³	Odpowiadająca masa Fe mg
1	0 ¹⁾	0
2	5	0,10
3	10	0,20
4	15	0,30
5	25	0,50
¹⁾ Roztwór kompensacyjny.		

Do każdej zlewki dodać 10 cm³ kwasu solnego i

roztwór rozcieńczyć wodą do objętości około 50 cm³. Następnie dodać po 1 cm³ chlorowodoru hydroksyloaminy, 5 cm³ 2,2'-dwupirydyli i pozostawić roztwory na około 10 min. Po upływie tego czasu dodać taką ilość octanu amonowego, jaka została użyta przy wyznaczaniu pH = 3,1 wg 2.7.4.1.

Następnie ogrzewać roztwory na łaźni wodnej w temperaturze 75°C w ciągu 15 min, po czym ostudzić do temperatury otoczenia.

Roztwory przenieść ilościowo do kolbek pomiarowych pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą do kreski i starannie wymieszać.

Zmierzyć ekstynkcje barwnych roztworów przy długości fali 522 nm wobec roztworu kompensacyjnego jako odnośnika.

Na podstawie uzyskanych danych wykreślić krzywą wzorcową, odznaczając na osi odciętych ilości żelaza zawarte w roztworach wzorcowych, w miligramach, a na osi rzędnych - odpowiadające im ekstynkcje.

2.7.5. Wykonanie oznaczania. 10g badanego kwasu fosforowego termicznego lub ekstrakcyjnego, odważonego z dokładnością do 0,01 g przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³ i po dodaniu 20 cm³ kwasu solnego, rozcieńczyć wodą do kreski.

W razie konieczności przesączyć (roztwór B).

Do zlewki pojemności 100 cm³ odmierzyć 10 cm³ badanego roztworu kwasu termicznego gatunku A, 5 cm³ kwasu termicznego gatunku B lub 2 cm³ kwasu ekstrakcyjnego dodać 10 cm³ kwasu solnego i rozcieńczyć wodą do objętości około 50 cm³.

Następnie dodać 1 cm³ chlorowodoru hydroksyloaminy i 5 cm³ roztworu 2,2'-dwupirydyli. Roztwór pozostawić na 10 min i następnie za pomocą pehametru dodając octan amonowy doprowadzić pH do 3,1.

Ilość dodanego octanu amonowego należy zapisać.

Roztwór ogrzewać na łaźni wodnej o temperaturze 75°C w ciągu 15 min i dalej postępować zgodnie z 2.7.4.2.

Na podstawie zmierzonej ekstynkcji odczytać z krzywej wzorcowej zawartość żelaza w badanym roztworze, w miligramach.

Jednocześnie wykonać pomiar ślepej próby przygotowanej w tym samym czasie, w ten sam sposób, przy użyciu tych samych odczynników. Octan amonowy należy do ślepej próby dodać w tej ilości, jaka została użyta do ustalenia pH roztworu badanego (różnica między pH roztworu badanego a ślepej próby nie jest istotna).

W przypadku większej lub mniejszej niż normowana zawartości żelaza, należy odpowiednio dobrać odważkę badanego kwasu do bezpośredniego oznaczania tak, aby zawierała od 0,20 do 0,30 mg żelaza.

Roztwór badany w kolbie pomiarowej pozostawić do oznaczania ołowiu wg 2.8.

2.7.6. Obliczanie wyników. Zawartość żelaza Fe (X₅) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot V \cdot 1000} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 50}{m \cdot V}$$

w którym:

m₁ - zawartość żelaza w próbce badanej odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

m₂ - zawartość żelaza w ślepej próbce odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

m - odważka badanego kwasu fosforowego, g,

V - objętość roztworu badanego B pobranego do oznaczania, cm³.

2.7.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku niższego.

2.8. Oznaczanie zawartości ołowiu w kwasie fosforowym ekstrakcyjnym surowym, zatężonym i oczyszczonym

2.8.1. Zasada metody. Ekstrakcja ołowiu z roztworu wodnego roztworem ditizonu w czterochlorku węgla i fotokolorymetryczny pomiar ekstynkcji barwnego ditizonianu ołowiu przy długości fali 520 nm.

2.8.2. Przyrządy. Spektrofotometr lub fotokolorymetr Spekol z kuwetą 5 cm.

2.8.3. Odczynniki i roztwory

a) Amoniak, roztwór (1 : 1).

b) Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 30-procentowy. Roztwór ten doprowadzić amoniakiem do pH 9 i oczyścić ditizonem w sposób podany w poz. d.

c) Cyjanek potasowy, roztwór 10-procentowy przygotowany w następujący sposób: 50-procentowy roztwór cyjanku potasowego wytrząsnąć w rozdzielaczu z małymi porcjami roztworu ditizonu w czterochlorku węgla. Gdy warstwa czterochlorku przestanie się zabarwiać na różowo, wytrząsnąć roztwór wodny z 2 ÷ 3 porcjami chloroformu, aby usunąć częściowo rozpuszczony w alkalicznym roztworze wodnym wolny ditizon. Klarowny oczyszczony roztwór wodny cyjanku potasowego rozcieńczyć 5-krotnie wodą i przechowywać w butelce polietylenowej.

d) Cytrynian amonowy, roztwór sporządzony w następujący sposób: 210 g amoniaku (0,91) zmieszać z 150 cm³ wody, dodawać małymi porcjami 200 g kwasu cytrynowego i mieszać do rozpuszczania. Następnie w celu oczyszczania cytrynianu amonowego zalkalizować roztwór amoniakiem do pH około 9 i wytrząsać w rozdzielaczu z małymi porcjami roztworu ditizonu w czterochlorku węgla tak długo, aż warstwa czterochlorkowa nie będzie zmieniać zabarwienia.

e) Ditizon, roztwór 0,01-procentowy w czterochlorku węgla. Rozpuścić 50 mg ditizonu w 100 cm³ czterochlorku węgla. Przesączyć roztwór przez sączkę bibułową do rozdzielacza pojemności 500 cm³. Zielony roztwór czterochlorkowy wytrząsać ze 100 cm³ amoniaku (1 + 50).

Brunatną warstwę czterochlorku węgla odrzucić, natomiast pomarańczowy amoniakalny roztwór ditizonu zakwasić 1n kwasem solnym i wytrząsać z 200 cm³ czterochlorku węgla do odbarwienia fazy wodnej. Zielony czterochlorkowy roztwór ditizonu rozcieńczyć rozpuszczalnikiem do objętości 500 cm³ i

przechowywać w butelce z ciemnego szkła pod warstwą kwasu siarkowego (1 : 10).

Roztwór roboczy ditizonu 0,0025-procentowy sporządzić przez czterokrotne rozcieńczanie czterochlorkiem węgla roztworu podstawowego 0,01-procentowego bezpośrednio przed jego użyciem.

f) Fenoloftaleina, roztwór alkoholowy 1-procentowy.

g) Roztwór wzorcowy ołowiu przygotowany wg PN-68/C-06500 p. 3.2.1.36 i rozcieńczony 0,001n roztworem kwasu octowego lub azotowego (zależnie od rodzaju soli ołowianej) w stosunku 1 : 1000. 1 cm³ tego roztworu zawiera 0,001 mg Pb. Roztwór ten należy przyrządzać w dniu użycia.

2.8.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 7 zlewek pojemności 50 cm³ odmierzyć objętości wzorcowego roztworu ołowiu podane w tabl. 3.

Tablica 3

Lp.	Objętość roztworu wzorcowego ołowiu cm ³	Odpowiadająca masa Pb mg
1	2	0,002
2	4	0,004
3	6	0,006
4	8	0,008
5	10	0,010
6	12	0,012
7	14	0,014

Roztwory rozcieńczyć do objętości około 20 cm³. Do każdej zlewki dodać 10 cm³ cytrynianu amonowego i po upływie 5 min zobojętnić roztwory amoniakiem wobec fenoloftaleiny.

Roztwory przenieść ilościowo do rozdzielaczy pojemności 100 cm³, dodać po 1 cm³ chlorowodoru hydroksyloaminy, 5 cm³ roztworu cyjanku potasowego i wytrząsać z 5 cm³ - porcjami ditizonu 0,0025-procentowego tak długo, aż warstwa ditizonu nie będzie zmieniać zabarwienia na różowe. Różowe ekstrakty zebrać łącznie w drugim rozdzielaczu i następnie wytrząsać je z dwoma 10 cm³ - porcjami 0,5-procentowego roztworu cyjanku potasowego świeżo przyrządzonego (przez rozcieńczanie wodą roztworu 10-procentowego).

Różowe ekstrakty przemyć przez wytrząsanie z wodą, następnie przenieść do kolb pomiarowych pojemności 50 cm³, rozcieńczyć czterochlorkiem węgla do kreski i dobrze wymieszać. Zmierzyć ekstynkcję barwnych roztworów przy długości fali 520 nm, wobec czterochlorku węgla jako odnośnika.

Na podstawie uzyskanych danych wykreślić krzywą wzorcową, znacząc na osi odciętych ilości ołowiu zawarte w roztworach wzorcowych, w miligramach, a na osi rzędnych - odpowiadające im ekstynkcje.

2.8.5. Wykonanie oznaczania. Do zlewki pojemności 150 cm³ odmierzyć taką objętość badanego roztworu B, przygotowanego wg 2.7.5, aby zawierała od 0,004 do 0,01 mg Pb. Do próbki dodać 10 cm³ roztworu cytrynianu amonowego i po upływie 5 min zobojętnić roztwór amoniakiem wobec fenoloftaleiny. Dalej postępować zgodnie z 2.8.4.

Na podstawie zmierzonej ekstynkcji odczytać z krzywej wzorcowej zawartość ołowiu w badanym roztworze.

Jednocześnie wykonać pomiar ślepej próby przygotowanej w tym samym czasie, w ten sam sposób i przy użyciu tych samych odczynników.

2.8.6. Obliczanie wyników. Zawartość ołowiu Pb (X_G) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_G = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot V \cdot 1000} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 50}{m \cdot V}$$

w którym:

- m₁ - zawartość ołowiu w próbce badanej odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
- m₂ - zawartość ołowiu w ślepej próbie odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
- m - odważka badanego kwasu fosforowego, g,
- V - objętość badanego roztworu B pobranego do oznaczania, cm³.

2.8.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż o 20% wyniku niższego.

2.9. Oznaczanie zawartości arsenu w kwasie fosforowym termicznym, ekstrakcyjnym surowym, zależonym i oczyszczonym

2.9.1. Zasada metody. Utworzenie barwnego kompleksu arsenowodoru, wydzielonego działaniem wodoru in statu nascendi, z pirydynowym roztworem dwuetylodwutiokarbaminianu srebra.

Fotokolorymetryczny pomiar ekstynkcji barwnego roztworu przy długości fali 535 nm.

2.9.2. Aparatura i przyrządy

a) Aparat do wywiązywania arsenowodoru i przeprowadzenie reakcji z dwuetylodwutiokarbaminianem srebra (rys.3).

b) Spektrofotometr lub fotokolorymetr Spekol z kuetą 1 cm.

2.9.3. Odczynniki i roztwory

a) Bromek-bromian, roztwór około 2n. Rozpuścić 20 g bromku potasowego i 5,20 g bromianu potasowego w wodzie i uzupełnić do objętości 100 cm³.

b) Chlorek cynawy, roztwór 40-procentowy w kwasie solnym (3 + 1).

c) Chlorek niklowy, roztwór 10-procentowy.

d) Cynk metaliczny drobno granulowany, nie zawierający arsenu.

e) Dwuetylodwutiokarbaminian srebra (Ag-DDTK), roztwór pirydynowy około 1-procentowy. Rozpuścić pod wyciągiem 1 g Ag-DDTK w 100 cm³ pirydyny: w celu ułatwienia rozpuszczania roztwór można lekko ogrzać do temperatury 60°C.

Otrzymywanie krystalicznego Ag-DDTK. Rozpuścić 1,8 g azotanu srebra w 20 cm³ wody i 2,6 g dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego w 20 cm³ wody. Dodać powoli (w ciągu 15 ÷ 20 min), dobrze mieszając roztwór azotanu srebra do roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Wydzielony Ag-DDTK odsączyć w tyglu szklanym z dnem porowatym G3, przemijając go około 10 razy wodą.

Osad suszyć w temperaturze 100°C do stałej masy (otrzymuje się około 2,4 g produktu).

f) Jodek potasowy, roztwór 10-procentowy.

g) Kwas solny (1,19).

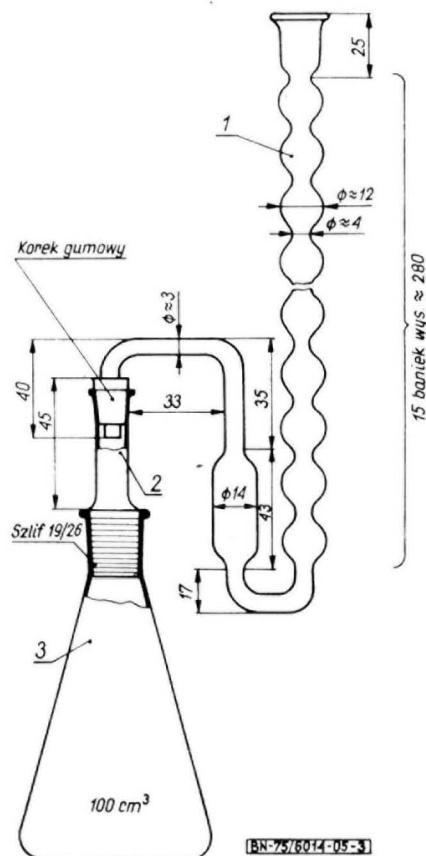
h) Octan ołowiany, roztwór 10-procentowy. Roztworem tym nasycić watę i wysuszyć.

i) Pirydyna.

j) Roztwór wzorcowy arsenu (III) przygotowany wg PN-68/C-06500 p. 3.2.1.3 i rozcieńczony wodą w stosunku 1 : 10.

1 cm³ tego roztworu zawiera 0,01 mg As. Roztwór ten powinien być świeżo przyrządzony przed użyciem.

2.9.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 7 kolbek stożkowych aparatów do oznaczania arsenu rys.3 odmierzyć objętości roztworu wzorcowego arsenu podane w tabl. 4.



Rys. 3

Tablica 4

Lp.	Objętość roztworu wzorcowego arsenu cm ³	Odpowiadająca masa As mg
1	0 ¹⁾	0
2	1	0,01
3	2	0,02
4	3	0,03
5	4	0,04
6	5	0,05
7	6	0,06

¹⁾ Roztwór kompensacyjny

Do poszczególnych kolb dodać wodę do objętości 10 cm³, a następnie kolejno 10 cm³ kwasu solnego, 5 cm³ jodku potasowego, 2 cm³ chlorku cynawego i 2 krople chlorku niklawego.

Roztwór zamieszać, poruszając kolbkę ruchem kołowym i pozostawić na 15 min. Następnie dodać 5 g cynku i natychmiast każdą kolbkę szybko zamknąć nasadką z watą nasyoną octanem ołowianym i połączoną z odbieralnikami w kształcie U-rurki, do którego uprzednio wprowadzono 10 cm³ pirydynowego roztworu Ag-DDTK.

Po upływie 45 min odłączyć odbieralniki, zabarwione roztwory przenieść ilościowo do kolb pomiarowych pojemności 50 cm³, przemywając odbieralnik pirydyną.

Roztwory w kolbkach rozcieńczyć pirydyną do kreski i wymieszać. Zmierzyć ekstynkcje barwnych roztworów przy długości fali 535 nm, stosując roztwór kompensacyjny jako odnośnik.

Na podstawie uzyskanych danych wykreślić krzywą wzorcową, odznaczając na osi odciętych ilości arsenu zawarte w roztworach wzorcowych, na osi rzędnych - odpowiadające im ekstynkcje.

2.9.5. Wykonanie oznaczania. Do kolbki stożkowej aparatu rys.3 odważyć z dokładnością do 0,01 g 10 g badanego kwasu fosforowego termicznego A lub 1 g kwasu fosforowego termicznego B.

W przypadku kwasu ekstrakcyjnego odważyć od 0,5 do 5 g badanej próbki, tak aby zawierała od 0,02 do 0,05 mg As.

Roztwór rozcieńczyć do objętości około 30 cm³, dodać 10 cm³ kwasu solnego i 1 cm³ roztworu bromku-bromianu. Połączyć z chłodnicą wodną, ogrzać roztwór do wrzenia i gotować w ciągu 20 min. Następnie chłodnicę odłączyć i ogrzewać roztwór na wrzącej łaźni wodnej aż do całkowitego wydzielenia bromu.

Roztwór ostudzić, dodać 5 cm³ jodku potasowego, 2 cm³ chlorku cynawego i 2 krople chlorku niklawego. Dalej postępować zgodnie z 2.9.4.

Na podstawie zmierzonej ekstynkcji odczytać z krzywej wzorcowej zawartość arsenu w badanej próbce, w miligramach.

Jednocześnie wykonać pomiar ślepej próby przygotowanej w tym samym czasie, w ten sam sposób, przy użyciu tych samych odczynników.

2.9.6. Obliczanie wyników. Zawartość arsenu As (X₇) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_7 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m \cdot 1000} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,1}{m}$$

w którym:

m₁ - zawartość arsenu w próbce badanej odczytanej z krzywej wzorcowej, mg,

m₂ - zawartość arsenu w ślepej próbce odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

m - odważka badanego kwasu fosforowego, g.

2.9.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie wię-

cej niż o 20% wyniku niższego.

Czynności związane z dodawaniem pirydyny wykonywać pod wyciągiem.

2.10. Oznaczanie zawartości krzemionki w kwasie ekstrakcyjnym surowym, zatężonym i oczyszczonym

2.10.1. Zasada metody. Przeprowadzenie krzemionki w postać jonową działaniem kwasu fluorowodorowego. Związanie fluoru borem. Utworzenie utlenionego (żółtego) kompleksu krzemomolibdenowego w ściśle określonym pH = $1,0 \pm 0,05$.

Selektywna redukcja kompleksu w środowisku kwasu siarkowego w obecności kwasu szczawiowego w celu wyeliminowania wpływu fosforanów.

Pomiar spektrofotometryczny barwnego kompleksu przy długości fali około 795 nm.

2.10.2. Aparatura i przyrządy

a) Kolby pomiarowe polietylenowe, lub z innego tworzywa nie zawierającego krzemionki, pojemności 100 cm³.

b) Pehametr zaopatrzony w elektrodę szklaną i kalomelową.

c) Spektrofotometr lub fotokolorymetr Spekol zaopatrzony w kufkę 1 cm.

d) Zlewki polietylenowe, lub z innego tworzywa nie zawierającego krzemionki, pojemności 100 cm³.

2.10.3. Odczynniki i roztwory

a) Fluorek sodowy, roztwór 2-procentowy.

b) Kwas askorbinowy, roztwór 2,5-procentowy.

c) Kwas borowy, roztwór nasycony w temperaturze otoczenia (około 65 g/dm³).

d) Kwas siarkowy, roztwór około 20-procentowy.

e) Kwas siarkowy, roztwór około 60-procentowy.

f) Kwas szczawiowy, roztwór 10-procentowy.

g) Molibdenian sodowy, roztwór: 27,4 g dwuwodnego molibdenianu sodowego ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) rozpuścić w gorącej wodzie. Po ostudzeniu rozcieńczyć do objętości 100 cm³. Roztwór przechowywać w butelce polietylenowej lub z innego tworzywa nie zawierającego krzemionki.

Przed używaniem, jeżeli to konieczne - przesączyć.

h) Roztwór redukujący:

- 7 g siarczynu sodowego bezwodnego (Na_2SO_3) rozpuścić w 50 cm³ wody. Następnie dodać 1,5 g metolu (siarczan p-N-metyloaminofenolu $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}_2\text{SO}_4$) i rozpuścić mieszając.

- 90 g pirosiarczynu sodowego ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) rozpuścić w 900 cm³ wody.

Wymienione roztwory mieszać, rozcieńczyć wodą do objętości 1 cm³ i jeżeli to konieczne - przesączyć.

Roztwór redukujący przechowywać w chłodnym miejscu w butelce z ciemnego tworzywa nie zawierającego krzemionki.

1) Roztwór wzorcowy krzemionki: 0,5000 g wypraznionej i sproszkowanej krzemionki stopić w tyglu platynowym z 5 g bezwodnego węgla sodowego. Stop rozpuścić w wodzie, ogrzewając łagodnie aż do uzyskania klarownego roztworu.

Otrzymany roztwór przenieść ilościowo do zlewki polietylenowej, ostudzić i po rozcieńczeniu wodą do objętości około 500 cm³ przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³.

Zawartość kolby uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Roztwór natychmiast przenieść do butelki polietylenowej lub z innego tworzywa nie zawierającego krzemionki.

1 cm³ tego roztworu podstawowego zawiera 0,5 mg SiO₂.

Roztwór roboczy krzemionki należy sporządzić w dniu użycia przez 50-krotne rozcieńczenie roztworu podstawowego.

1 cm³ roztworu roboczego zawiera 0,01 mg SiO₂.

2.10.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej

2.10.4.1. Wstępne wyznaczenie pH. Do zlewki polietylenowej pojemności 100 cm³ odmierzyć 10,0 cm³ roboczego roztworu wzorcowego krzemionki, dodać 10 cm³ wody, a następnie 5,0 cm³ roztworu molibdenianu sodowego i 1 cm³ roztworu fluorku sodowego. Roztwór zamieszać, sprawdzić przy pomocy pehametru wartość pH, a następnie dodając powoli kroplami 20-procentowy roztwór kwasu siarkowego ustalić pH roztworu równe $1,0 \pm 0,05$.

Zanotować objętość dodanego kwasu siarkowego, a roztwór odrzucić.

2.10.4.2. Przygotowanie skali roztworów wzorcowych i wykreślenie krzywej wzorcowej. Do 5 zlewek polietylenowych pojemności 100 cm³ odmierzyć objętości roboczego roztworu wzorcowego krzemionki podane w tabl. 5.

Tablica 5

Lp.	Objętość roztworu wzorcowego krzemionki cm ³	Odpowiadająca masa SiO ₂ mg
1	0 ¹⁾	0
2	5	0,05
3	10	0,10
4	15	0,15
5	20	0,20
¹⁾ Roztwór kompensacyjny.		

Roztwory rozcieńczyć do objętości 20 cm³, a następnie dodać taką objętość 20-procentowego kwasu siarkowego, jaka została użyta do ustalenia pH roztworu wg 2.10.4.1 i wymieszać.

Dodać 1 cm³ fluorku sodowego i po wymieszaniu pozostawić na 5 min.

Do każdej zlewki dodać 20 cm³ kwasu borowego, 5,0 cm³ roztworu molibdenianu sodowego i po zamieszaniu pozostawić na 10 min. Następnie dodać 10 cm³ kwasu szczawiowego, 8 cm³ 60-procentowego roztworu kwasu siarkowego, a po upływie 2 min - 5 cm³ roztworu kwasu askorbinowego lub 5 cm³ roztworu redukującego i pozostawić na 10 min.

Roztwory przenieść następnie ilościowo do kolb pomiarowych polietylenowych pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Zmierzyć ekstynkcje barwnych roztworów przy długości fali 795 nm, wobec roztworu kompensacyjnego jako odnośnika.

Na podstawie uzyskanych danych wykreślić krzywą wzorcową, odznaczając na osi odciętych ilości krzemionki zawarte w roztworach wzorcowych, w miligramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im ekstynkcje.

2.10.5. Wykonanie oznaczania. 1 g badanego kwasu fosforowego odważonego z dokładnością do 0,0002 g przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³. Roztwór rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.

Do zlewki polietylenowej pojemności 100 cm³ odmierzyć 10 cm³ badanego roztworu i rozcieńczyć wodą do objętości 20 cm³, następnie dodać taką objętość 20-procentowego kwasu siarkowego, jaka została użyta do ustalenia pH roztworu wg 2.10.4.1.

Po dodaniu 1 cm³ fluorku sodowego roztwór zamieszać i pozostawić na 5 min. Dalej postępować zgodnie z 2.10.4.2.

Na podstawie zmierzonej ekstynkcji odczytać z krzywej wzorcowej zawartość krzemionki w badanym roztworze, w miligramach.

Jednocześnie wykonać pomiar ślepej próby przygotowanej w tym samym czasie, w ten sam sposób, przy użyciu tych samych odczynników.

W przypadku większej lub mniejszej, niż normowana, zawartości krzemionki należy dobrać odpowiednio odważkę badanego kwasu do bezpośredniego oznaczania tak, aby zawierała od 0,05 do 0,20 mg SiO₂, a P₂O₅ nie więcej niż 20 mg.

2.10.6. Obliczanie wyników. Zawartość krzemionki X_8 obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_8 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 10 \cdot 1000} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 5}{m}$$

w którym:

- m_1 – zawartość krzemionki w próbce badanej odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
- m_2 – zawartość krzemionki w ślepej próbce odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
- m – odważka badanego kwasu fosforowego, g.

2.10.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż 10% wyniku niższego.

2.11. Oznaczanie zawartości fluoru w kwasie fosforowym ekstrakcyjnym surowym, zatężonym i oczyszczonym metodą miareczkową po destylacji lub z zastosowaniem elektrody jonoselektywnej (fluorkowej)

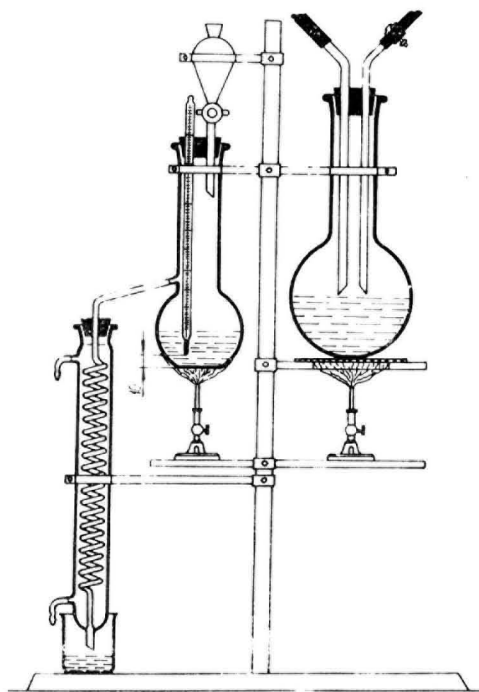
2.11.1. Oznaczanie zawartości fluorku metodą miareczkową

2.11.1.1. Zasada metody. Oddestylowanie fluoru z badanego roztworu zawierającego kwas siarkowy i

krzemionkę. Oznaczanie fluoru w destylacie miareczkowania azotanem toru wobec alizaryny S jako wskaźnika.

2.11.1.2. Aparatura i przyrządy

a) Aparat do destylacji fluoru (rys.4).



Rys. 4

b) Mieszadło magnetyczne.

c) Pehametr zaopatrzony w elektrody: szklaną i kalomelową.

2.11.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Azotan toru, roztwór wodny 0,05n: 7,12 g azotanu toru pięciowodnego $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w wodzie i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej 1 dm³ do kreski.

b) Fluorek sodowy roztwór wzorcowy: 0,4421 g fluorku sodowego (NaF) rozpuścić w 30 cm³ 1n roztworu NaOH i w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm³ rozcieńczyć wodą do kreski. 1 cm³ roztworu wzorcowego zawiera 0,0002 g F.

c) Krzemionka prażona w temperaturze 1000°C.

d) Kwas solny, roztwór 0,1n.

e) Kwas siarkowy, roztwór (1 : 1).

f) Roztwór buforowy: odważyć szybko 9,5 g kwasu jednochlorooctowego (CH_2ClCOOH) i rozpuścić w 100 cm³ wody (roztwór A).

Odważyć szybko 9,5 g kwasu jednochlorooctowego, rozpuścić w małej ilości wody (20 ÷ 30 cm³), zobojętnić wodorotlenkiem sodowym do pH = 7, kontrolując pH na pehametrze i uzupełnić wodą do objętości 100 cm³ (roztwór B). Zmieszać roztwory A i B, sprawdzić pH na pehametrze (powinno wynosić 3).

g) Sól sodowa kwasu alizarynosulfonowego (alizaryna S): roztwór wodny 0,05-procentowy. Roztwór przyrządzać w dniu użycia.

h) Wodorotlenek sodowy, roztwór 0,5n.

2.11.1.4. Nastawianie miara 0,05n roztworu azotan toru. Odmierzając biuretą do kolb stożkowych pojemności 300 cm³: 10, 15, 20 cm³ roztworu fluorku sodowego. Roztwory uzupełnić wodą do objętości około 50 cm³. Następnie dodać 1 cm³ alizaryny S (roztwór fioletowy), zobojętnić kwasem solnym, dodając go kroplami do uzyskania żółtego zabarwienia wskaźnika (bez odcienia różowego). Następnie dodać 1 cm³ roztworu buforowego (roztwór zabarwi się na kolor zielony) i miareczkować roztwór na mieszkadle magnetycznym 0,05n roztworem azotanu toru.

Azotan toru dodawać kroplami do zmiany barwy wskaźnika z żółtej na bladoróżową.

Ilość fluorku (F) odpowiadająca 1 cm³ 0,05n roztworu azotanu toru (a) obliczyć w gramach wg wzoru

$$a = \frac{V \cdot 0,0002}{V_1}$$

w którym:

V - objętość roztworu fluorku sodowego pobrana do miareczkowania, cm³,

V₁ - objętość 0,05n azotanu toru zużyta do miareczkowania, cm³,

0,0002 - ilość fluorku (F) odpowiadająca 1 cm³ wzorcowego roztworu fluorku sodowego, g.

2.11.1.5. Wykonanie oznaczania. 5 g kwasu fosforowego surowego lub zatęśnionego albo 15 g kwasu oczyszczonego (odfluorowanego), odważonego z dokładnością do 0,01 g, przenieść ilościowo do kolby destylacyjnej (rys.4).

Następnie dodać 50 cm³ kwasu siarkowego, 0,2 g krzemionki i rozcieńczyć roztwór wodą do objętości około 150 cm³. Kolbę destylacyjną połączyć z chłodnicą i zamknąć korkiem, w którym znajduje się termometr i rurka doprowadzająca parę wodną zanurzoną w roztworze badanym w odległości 1 cm od dna kolby.

Do odbieralnika znajdującego się pod chłodnicą wprowadzić 10 cm³ roztworu wodorotlenku sodowego.

Kolbę do wydzielania pary wodnej napełnić wodą do 3/4 objętości, dodać kilka kawałków porcelany i zamknąć korkiem zaopatrzoną w 2 rurki szklane z nałożonymi u góry węzłami gumowymi. Jedną z rurek służy do połączenia z kolbą destylacyjną, druga jest rurką bezpieczeństwa i należy zamknąć ją ścisnąć.

Po ogrzaniu wody w kolbie do temperatury wrzenia, należy kolbę połączyć z kolbą destylacyjną i obie kolby podgrzewać palnikami. Należy tak uregulować dopływ pary i ogrzewanie kolby destylacyjnej, aby czas destylacji trwał około 90 min, a ilość destylatu wynosiła 450 cm³. Po osiągnięciu temperatury 150°C prowadzić destylację w tej temperaturze w ciągu 15 min.

Po tym czasie należy przerwać ogrzewanie kolby destylacyjnej.

Gdy temperatura opadnie do 140°C, odstawić odbieralnik, a na to miejsce postawić zlewkę pojemności 250 cm³, do której uprzednio dodano 2 cm³

wodorotlenku sodowego i wykonać destylację kontrolną w niżej podany sposób.

Podgrzać zawartość kolby destylacyjnej do temperatury 160°C, a następnie przerwać ogrzewanie kolby. Gdy temperatura opadnie do 140°C przerwać dopływ pary wodnej. Całość destylatu kontrolnego zmieścić w azotanem toru. Przy właściwie prowadzonej destylacji próbki badanej zużycie azotanu toru powinno wynosić od 1 do 3 kropli.

Właściwy destylat przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Do zlewki pojemności 250 cm³ pobrać 25 cm³ destylatu, dodać 25 cm³ wody, 1 cm³ alizaryny S i dalej postępować zgodnie z 2.11.1.4.

Należy tak dobrać odważkę do bezpośredniego miareczkowania, aby ilość zużytego azotanu toru wynosiła od 2 do 4 cm³.

Objętość roztworu miareczkowanego nie powinna przekraczać 50 cm³.

2.11.1.6. Obliczanie wyników. Zawartość fluorku F (X_g) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_g = \frac{V \cdot a \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 25} \quad \frac{V \cdot a \cdot 2000}{m}$$

w którym:

V - objętość 0,05n roztworu azotanu toru zużytego do miareczkowania, cm³,

a - ilość fluorku (F), jaką wyznacza 1 cm³ 0,05n roztworu azotanu toru wyznaczona wg 2.11.1.4, g,

m - odważka badanego kwasu fosforowego, g.

2.11.1.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku niższego.

2.11.2. Oznaczanie zawartości fluorku metodą z zastosowaniem elektrody fluorkowej

2.11.2.1. Zasada metody. Potencjometryczne oznaczanie jonu fluorkowego za pomocą elektrody fluorkowej. Pomiar potencjału wykonuje się w objętości 20 cm³ w środowisku 1n buforu cytrynianowego, przy czym stosunek objętości badanego roztworu do objętości buforu wynosi 1:1.

2.11.2.2. Aparatura i przyrządy

a) Mieszkadło magnetyczne.

b) Pehametr z rozszerzoną skalą milivoltową pozwalającą na odczyt potencjału z dokładnością do 0,5 mV - pehametr precyzyjny produkcji polskiej typ N-512 firmy ELPO - Wrocław lub

c) Specyficzny jonometr firmy amerykańskiej ORION - model 407.

d) Układy elektrod:

- I szklana i kalomelowa - do nastawiania pH buforu cytrynianowego,

- II fluorkowa produkcja czeskiej CRYTUR 09-17. Elektroda odniesienia - kalomelowa produkcji polskiej K 101-Energopomiar Gliwice (układ stosowany do oznaczania fluorku na pehametrze N-512) lub

- III fluorkowa ORION - model 94-09 A. Elektroda odniesienia - ORION - model 90-01 (układ stosowany do oznaczania fluoru na jonometrze ORION - model 407).

e) Zlewki polietylenowe pojemności 50 cm³.

2.11.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Bufor cytrynianowy: 294 g dwuwodnego cytrynianu sodowego rozpuścić w wodzie, dodać 20g azotanu potasowego, dopełnić wodą do objętości 1 dm³ (jeżeli to konieczne - przesączyć) i za pomocą kwasu solnego (1,19) nastawić pH na pehametrze na wartość 6 ± 0,05, mieszając roztwór na mieszadle magnetycznym.

b) Fluorek sodowy - roztwór podstawowy: odważyć 0,2210 g fluorku sodowego wysuszonego uprzednio w temperaturze 120°C i po rozpuszczeniu w wodzie przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³ i rozcieńczyć wodą do kreski.

25 cm³ roztworu podstawowego zawiera 5 mg F.

c) Fluorek sodowy - roztwory rozcieńczone A1 i A2 zawierające w 10 cm³ 0,1 i 0,2 mg F. Do 2 kolb pomiarowych pojemności 500 cm³ odmierzyć pipetą 25 i 50 cm³ roztworu podstawowego, rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.

10 cm³ roztworu A1 zawiera 0,1 mg F.

10 cm³ roztworu A2 zawiera 0,2 mg F.

d) Fluorek sodowy - roztwory rozcieńczone B1 i B2 zawierające w 10 cm³ 0,02 i 0,05 mg F. Do 2 kolb pomiarowych pojemności 200 cm³ odmierzyć pipetą 20 i 50 cm³ roztworu A2, rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.

10 cm³ roztworu B1 zawiera 0,02 mg F.

10 cm³ roztworu B2 zawiera 0,05 mg F.

Roztwory wzorcowe fluorku sodowego przechowywać w butelkach polietylenowych.

c) Kwas solny, roztwór 1 : 1.

2.11.2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Przy stosowaniu specyficznego jonometru firmy ORION aparat przed pomiarem należy sprawdzić nadwa roztwory wzorcowe, różniące się o dekadę w stężeniu i stężenie fluoru odczytać wprost na skali logarytmicznej na mierniku aparatu. Zbytne jest zatem sporządzanie krzywej wzorcowej.

Przy stosowaniu pehametru typ 512 firmy ELPO należy posługiwać się krzywą wzorcową sporządzoną w następujący sposób.

Do 4 zlewek polietylenowych odmierzyć biuretą lub sprawdzoną pipetą po 10 cm³ roztworów wzorcowych A1, A2, B1 i B2 i dodać po 10,0 cm³ buforu cytrynianowego (równie dokładnie odmierzonego).

Zanurzyć w roztworze elektrody i po podłączeniu aparatu mieszać roztwór w ciągu 3 min na mieszadle magnetycznym, po czym odczytać potencjał.

Na podstawie otrzymanych wartości potencjału wykresić na papierze półlogarytmicznym krzywą wzorcową, odcinając na osi odciętych stężenie fluorku w miligramach, a na osi rzędnych odpowiednie wartości potencjału w milivoltach.

Nową elektrodę fluorkową CYRTUR 09-17 przed przystąpieniem do pomiarów należy zanurzyć na całą dobę w 0,01M roztworze fluorku sodowego. Przed każdym następnym użyciem elektrodę zanurzyć do tego roztworu na około 1 godz.

Po każdym pomiarze należy elektrodę opłukać wodą destylowaną i wytrzeć ostrożnie bibułą filtracyjną.

Po zakończeniu pomiarów przechowywać ją w stanie suchym.

Krajową elektrodę kalomelową należy zanurzyć na okres kilku godzin w nasyconym roztworze chlorku potasowego, a następnie na kilka godzin w 0,01M roztworze fluorku sodowego.

Po każdym pomiarze należy elektrodę opłukać wodą. Przechowywać ją stale w nasyconym roztworze chlorku potasowego.

Elektroda fluorkowa firmy ORION 94-09 A nie wymaga moczenia przed użyciem.

Pehametr ewentualnie jonometr należy codziennie przed pomiarem nastawić na 2 roztwory wzorcowe, w zakresie których mieści się stężenie fluorku w próbce badanej.

W przypadku odchylenia od wartości potencjału w stosunku do pierwotnej krzywej wzorcowej, należy ponownie wykreślić odcinek krzywej dla danego zakresu.

2.11.2.5. Wykonanie oznaczania. W naczynku wagowym odważyć z dokładnością do 0,001 g 0,5 g badanego kwasu fosforowego surowego lub zatężonego albo 2,5 g kwasu oczyszczonego (odfluorowanego) i dodać 2 cm³ kwasu solnego.

Próbkę przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Do zlewki polietylenowej pobrać pipetą 10 cm³ badanego roztworu, dodać 10 cm³ buforu cytrynianowego i dalej postępować zgodnie z 2.11.2.4.

Na podstawie zamierzonego potencjału odczytać z krzywej wzorcowej zawartość fluorku w badanym roztworze w miligramach.

2.11.2.6. Obliczanie wyników. Zawartość fluorku F(X_g) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_g = \frac{a \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 10 \cdot 1000} = \frac{a \cdot 5}{m}$$

w którym:

a - ilość fluorku (F) odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

m - odważka badanego kwasu fosforowego, g.

2.11.2.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż o 5% wyniku niższego.

2.12. Oznaczanie zawartości chlorków w kwasie fosforowym ekstrakcyjnym surowym, zatężonym i oczyszczonym.

2.12.1. Zasada metody. Zubożenie badanego kwasu do pH około 7, odsączenie wytrąconego osadu

doprowadzenie przesącza do pH 2 i miareczkowanie jonów chlorkowych solą rtęci dwuwartościowej wobec dwufenylokarbazonu jako wskaźnika.

2.12.2. Przyrządy. Pehametr zaopatrzony w elektrodę szklaną i kalomelową, które połączone są mostkiem elektrolitycznym zawierającym roztwór azotanu potasowego nasycony w temperaturze otoczenia.

2.12.3. Odczynniki i roztwory

a) Azotan rtęciowy, roztwór 0,02n: 3,3360 g azotanu rtęciowego półwodnego $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}]$ rozpuścić w wodzie, dodać 1 cm^3 kwasu azotowego (1 : 1), dopełnić wodą do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm^3 i wymieszać.

b) Błękit bromofenolowy, roztwór alkoholowy 0,1-procentowy: 0,1 g błękitu bromofenolowego rozpuścić w 100 cm^3 alkoholu etylowego 96-procentowego.

c) Chlorek sodowy, roztwór wzorcowy 0,02n: 1,1691 g chlorku sodowego wyprażonego w temperaturze około 400°C rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm^3 uzupełnić wodą do kreski.

d) Dwufenylokarbazon, roztwór alkoholowy 1-procentowy: 1 g dwufenylokarbazonu rozpuścić w 100 cm^3 alkoholu etylowego 96-procentowego.

e) Kwas azotowy, roztwór (1 : 1).

f) Wodorotlenek sodowy, roztwór około 4n.

2.12.4. Próba kontrolna do porównania zmiany zabarwienia. Do zlewki pojemności 400 cm^3 odmierzyć około 200 cm^3 wody, 5 kropli błękitu bromofenolowego i kroplami dodawać kwas azotowy do zmiany zabarwienia z niebieskiego na żółte.

Dodać jeszcze 3 krople nadmiaru kwasu azotowego i zmierzyć pH roztworu na pehametrze, przy użyciu mostka elektrolitycznego: powinno wynosić 2.

W przypadku innego pH, należy je odpowiednio ustalić, dodając kwasu azotowego lub wodorotlenku sodowego. Następnie przenieść roztwór ilościowo do kolby stożkowej pojemności 500 cm^3 , dodać 1,5 cm^3 dwufenylokarbazonu i miareczkować azotanem rtęciowym do zmiany zabarwienia wskaźnika z żółtego na różowofioletowe (około 1 kropla).

2.12.5. Nastawienie miana 0,02n roztworu azotanu rtęciowego. Do zlewki pojemności 400 cm^3 odmierzyć za pomocą biurety 10 cm^3 wzorcowego roztworu chlorku sodowego, dodać 150 cm^3 wody, 5 kropli błękitu bromofenolowego i kroplami kwasu azotowego do zmiany zabarwienia wskaźnika z niebieskiego na żółte. Dodać jeszcze 3 krople nadmiaru kwasu azotowego i ustalić pH roztworu na pehametrze przy użyciu mostka elektrolitycznego tak, aby wartość jego wynosiła 2. Roztwór przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności 500 cm^3 , dodać 1,5 cm^3 dwufenylokarbazonu i miareczkować azotanem rtęciowym do wyrównania zabarwienia roztworu z zabarwieniem próbki kontrolnej.

Porównywanie zabarwień obu roztworów należy przeprowadzać przy równej ich objętości.

Poprawkę miana 0,02n roztworu azotanu rtęciowego (p) obliczyć wg wzoru

$$p = \frac{10}{(V - V_1)}$$

w którym:

V - objętość 0,02n roztworu azotanu rtęciowego zużytego do zmiareczkowania 10 cm^3 0,02n roztworu chlorku sodowego, cm^3

V₁ - objętość 0,02n roztworu azotanu rtęciowego zużytego do zmiareczkowania próby kontrolnej wg 2.12.4, cm^3 .

2.12.6. Wykonanie oznaczania. Do zlewki pojemności 250 cm^3 odważyć z dokładnością do 0,001 g 25 g badanego kwasu fosforowego. Roztwór rozcieńczyć do objętości około 100 cm^3 i zubożyć wodorem tlenkiem sodowym na pehametrze przy użyciu mostka elektrolitycznego do wartości pH około 7. Roztwór z osadem przenieść do kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3 , rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać, a następnie przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia.

Do zlewki pojemności 400 cm^3 odmierzyć pipetą 50 cm^3 przesącza i rozcieńczyć wodą do objętości około 200 cm^3 . Do roztworu dodać 5 kropli błękitu bromofenolowego i dodając kroplami kwas azotowy ustalić na pehametrze pH2 przy użyciu mostka elektrolitycznego. Roztwór przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 cm^3 , dodać 1,5 cm^3 dwufenylokarbazonu i miareczkować azotanem rtęciowym do wyrównania zabarwienia z zabarwieniem próbki kontrolnej.

Porównywanie zabarwienia obu roztworów należy przeprowadzać przy równej ich objętości.

2.12.7. Obliczanie wyników. Zawartość chlorków - Cl (X₁₀) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{10} = \frac{(V - V_1) \cdot p \cdot 0,00071 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50} = \frac{(V - V_1) \cdot p \cdot 0,355}{m}$$

w którym:

V - objętość 0,02n roztworu azotanu rtęciowego zużytego do zmiareczkowania roztworu badanego, cm^3 ,

V₁ - objętość 0,02n roztworu azotanu rtęciowego zużytego do zmiareczkowania próby kontrolnej wg p.2.12.4, cm^3 ,

p - poprawka miana 0,02n roztworu azotanu rtęciowego wyznaczona wg 2.12.5,

0,00071 - ilość chlorków (Cl) odpowiadająca 1 cm^3 ściśle 0,02n roztworu azotanu rtęciowego, g.

2.12.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku niższego.

2.13. Oznaczanie zawartości substancji redukujących nadmanganianu potasowy w kwasie fosforowym termicznym, ekstrakcyjnym, surowym, zateżonym i oczyszczonym

2.13.1. Zasada metody. Utlenianie kwasu fosforowego nadmanganianem potasowym dodawanym w nadmiarze. Odmiarczkowanie nadmiaru nadmanganianu potasowego tiosiarczanem sodowym.

2.13.2. Odczynniki i roztwory

- Jodek potasowy, krystaliczny.
- Kwas fosforowy.
- Kwas solny (1,1).
- Nadmanganian potasowy, roztwór 0,01n.
- Oranż metylowy, roztwór alkoholowy 0,1-procentowy.
- Skrobia, roztwór 1-procentowy.
- Tiosiarczan sodowy, roztwór 0,01n.
- Wodorotlenek sodowy, roztwór 2n.

2.13.3. Wykonanie oznaczania. 25g badanego kwasu fosforowego odważonego z dokładnością do 0,001 g przelać ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³, rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.

Do kolby stożkowej pojemności 500 cm³ z doszlifowanym korkiem odmierzyć pipetą 50 cm³ badanego roztworu. Roztwór zobojętnić wodorotlenkiem sodowym wobec oranżu metylowego. Następnie dodać z biurety 25 cm³ nadmanganianu potasowego i roztwór ogrzać do wrzenia. Po ostudzeniu roztworu do temperatury otoczenia dodać 0,5 g jodku potasowego, 5 cm³ kwasu solnego. Kolbę szczelnie zamknąć i odstawić na kilka minut do ciemnego pomieszczenia.

Równocześnie w ten sam sposób przygotować ślepą próbę z 25 g kwasu fosforowego.

Wydzielony jod w obydwu kolbach odmiareczkować roztworem tiosiarczanu sodowego wobec skrobi.

2.13.4. Obliczanie wyników. Zawartość substancji redukujących w przeliczeniu na kwas fosforawy H₃PO₃ (X₁₁) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{11} = \frac{(V - V_1) \cdot 0,00041 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50} = \frac{(V - V_1) \cdot 0,205}{m}$$

w którym:

- V - objętość ściśle 0,01n roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego do miareczkowania ślepej próby, cm³,
 V₁ - objętość ściśle 0,01n roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego do miareczkowania badanej próbki, cm³,

m - odważka badanego kwasu fosforowego, g,
 0,00041 - ilość kwasu fosforowego (H₃PO₃) odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,01n roztworu nadmanganianu potasowego, g.

2.13.5. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż 0,10% wyniku niższego.

2.14. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w kwasie fosforowym termicznym, ekstrakcyjnym surowym, zateżonym i oczyszczonym

2.14.1. Zasada metody. Przesączenie odmierzonej objętości kwasu fosforowego przez tygiel do sączenia G4 i oznaczanie metodą wagową.

2.14.2. Wykonanie oznaczania. Odmierzyć cylindrem 100 cm³ dobrze wymieszanego kwasu fosforowego, a następnie przesączyć pod próżnią przez tygiel z dnem porowatym G₄ wysuszonym do stałej masy w temperaturze 105 ÷ 110°C.

Pozostałość na tyglu przemyć wodą destylowaną do obojętnego odczynu przesączu. Tygiel z osadem wysuszyć w temperaturze 105 ÷ 110°C do stałej masy.

2.14.3. Obliczanie wyników. Zawartość substancji nierozpuszczalnych (X₁₂) obliczyć w g/dm³ wg wzoru

$$X_{12} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{100} = 10(m_1 - m_2)$$

w którym:

- m₁ - masa tygla z osadem, g,
 m₂ - masa tygla pustego, g.

2.14.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, różniących się między sobą nie więcej niż 0,5% wyniku niższego.

2.15. Oznaczanie gęstości w kwasie fosforowym ekstrakcyjnym surowym zateżonym i oczyszczonym

2.15.1. Zasada oznaczania. Pomiar gęstości badanego kwasu za pomocą areometru w temperaturze 20°C.

2.15.2. Przyrządy. Komplet areometrów.

2.15.3. Wykonanie oznaczania. Około 500 cm³ badanego kwasu fosforowego wlać do suchego szklanego cylindra. Temperaturę próbki doprowadzić do 20 ± 0,5°C. Zanurzyć w kwasie odpowiedni areometr i skoro tylko zostanie osiągnięta równowaga statyczna i termiczna odczytać na areometrze gęstość cieczy.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Zakłady Chemiczne POLICE

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-70/6014-03 i ZN-72/MPCh/N-180. Ujednolicono metody badań, wpro-

wadzono nowe metody zalecane przez ISO i RWPG oraz wprowadzono rodzaje metod badań.

3. Normy związane
 PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie

odczynników roztworów pomocniczych oraz roztworów do kolorymetrii i nefelometrii

PN-68/C-04519 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości siarczanów w bezbarwnych roztworach metodą turbidymetryczną

4. Normy zagraniczne i zalecenia międzynarodowe

Anglia BS 4258 Part 1 Methods of test for phosphoric acid for industrial use. Determination of calcium content

BS 4258 Part 2 Determination of iron content

Jugosławia JUS H.B8.066 Ispitivanje tehnicke fosforne kiseline. Određivanje sadržaja fosforane kiseline (kao P_2O_5)

JUS H.B8.067 Ispitivanje tehnicke fosforne kiseline. Određivanje sadržaja sulfata

JUS H.B8.068 Ispitivanje tehnicke fosforne kiseline. Određivanje sadržaja kalcijuma

JUS H.B8.069 Ispitivanje tehnicke fosforne kiseline. Određivanje sadržaja gvozdca

NRD TGL 20 871 B.15 Grundchemikalien. Prüfung von Phosphor und anorganischen Phosphorverbindungen. Bestimmung des Gehaltes an phosphoriger Säure

ISO R 847 Phosphoric acid for industrial use. Determination of sulphat content. Volumetric method

ISO R 848 Phosphoric acid for industrial use. Determination of calcium content. Volumetric method

ISO R 849 Phosphoric acid for industrial use. Determination of iron content 2,2'-bipyridyl spectrophotometric method

ISO DIS 3359 Acide phosphorique a usage industriel. Dosage l'arsenic. Méthode photométrique au diethyldithiocarbamate d'argent

ISO DIS 2590 General method for the determination of arsenic. Silver diethyldithiocarbamate photometric method

RWPG PC 2701-70 Фосфор и неорганические соединения фосфора. Методы испытания