

 MATERIAŁY BUDOWLANE	N O R M A B R A N Ż O W A	
	Skalne surowce mineralne	
	Metody badań	
	Oznaczanie zawartości tlenku magnezowego (MgO)	
		BN-86
		6710-03/30
		Grupa katalogowa 0710

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot arkusza normy. Przedmiotem niniejszego arkusza jest oznaczanie zawartości tlenku magnezowego (MgO).

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

Przy zawartości tlenku magnezowego (MgO):

- do 15%(m/m) należy stosować metodę miareczkową, kompleksometryczną z czernią ET wg 2.1,
- powyżej 15%(m/m) należy stosować metodę miareczkową, kompleksometryczną z tymoloftaleksonem wg 2.2.

2. METODY BADAŃ

2.1. Metoda miareczkowa, kompleksometryczna z czernią ET

2.1.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na zmiareczkowaniu roztworem wersenianu dwusodowego sumy jonów wapniowych i magnezowych przy pH = 10 wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika po oddzieleniu jonów przeszkadzających, a następnie obliczeniu zawartości MgO z różnicy po odjęciu oznaczonej uprzednio zawartości CaO.

2.1.2. Przyrządy

- a) Suszarka elektryczna umożliwiająca utrzymanie temperatury $105 \pm 110^\circ\text{C}$.
- b) Waga analityczna o dokładności ważenia do 0,0002 g.

c) Tygle platynowe z pokrywkami.

d) Szczypce metalowe z platynowymi nasadkami.

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

i) Roztwór buforowy o pH = 10; odważyć 67,5 g chlorku amonowego, rozpuścić w wodzie, dodać 570 ml amoniaku (0,90) i rozcieńczyć wodą do 1 l.

j) Czerni eriochromowa T; odważyć 0,5 g czerni eriochromowej, rozetrzeć dokładnie ze 100 g chlorku sodowego, przechowywać w naczyniu z ciemnego szkła.

k) Roztwór wzorcowy magnezu; odważyć 0,6079 g metalicznego magnezu uprzednio wytrawionego roztworem kwasu solnego 1+9, przemytego wodą i wysuszonego, umieścić w zlewce pojemności 250 ml i rozpuścić na gorąco w 20 ml roztworu kwasu solnego 1+1. Roztwór ochłodzić, przelać do kolby miarowej pojemności 1 l, uzupełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. 1 ml tego roztworu odpowiada 1,008 mg MgO.

l) Wersenian dwusodowy roztwór mianowany o $c(\text{EDTA}) = 0,025 \text{ mol/l}$; odważyć 9,3056 g wersenianu dwusodowego, dwuwodnego, wysuszonego w temperaturze 80°C do stałej masy, rozpuścić w wodzie, przelanie do kolby pomiarowej pojemności 1 l, uzupełnić do kreski wodą, dokładnie wymieszać. Miano roztworu nastawić w następujący sposób: odmierzyć buretą 20 ml roztworu wzorcowego magnezu do kolby stożkowej pojemności 300 ml, rozcieńczyć wodą do około 200 ml, wkraplać amoniak do uzyskania pH = 10, dodać 10 ml roztworu buforowego o pH = 10 i niewielką ilość czerni eriochromowej T, po czym miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do przejścia barwy z amarantowoczerwonej na niebieską. Miano roztworu wersenianu dwusodowego EDTA (K) wyrażone w g MgO na 1 ml roztworu obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{20 \cdot 0,001008}{V} \quad (1)$$

w którym:

V — objętość roztworu EDTA zużytego do miareczkowania, ml,

20 — objętość wzorcowego roztworu magnezu, ml,

0,001008 — zawartość tlenku magnezowego w 1 ml roztworu wzorcowego, g.

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)

2.1.4. 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 węglanu 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 pojemności 300 ml, dodać porcjami 50 ml wody, przykryć parowniczkę szkiełkiem zegarkowym, dodać 50 ml roztworu kwasu solnego 1 + 1, ogrzewać na płytce grzejnej dopóki stop nie rozpuści się. Po rozpuszczeniu zdjąć szkiełko zegarkowe, opłukać je nad parowniczką wodą, tygiel i pokrywkę również opłukać starannie wodą. Zawartość parowniczkę odparować do sucha na łaźni wodnej. Rozgnieść przecikiem szklanym utworzone grudki, po czym wstawić parowniczkę 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 przesączyć przez gęsty sączek. Osad na sączku przemyć 2-3 razy gorącym roztworem kwasu solnego 1+9, a następnie gorącą wodą do zaniku reakcji w przesączu na jony chlorkowe. Przesącz przenieść do tej samej parowniczkę, odparować na łaźni wodnej do sucha 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 kilku minutach dodać 40 ml gorącej wody i przesączyć przez 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, wyprażyć. Osad krzemionki zwilżyć 5 kroplami kwasu siarkowego, dodać 10 ml kwasu fluorowodorowego i odparować początkowo na łaźni wodnej, a po rozpuszczeniu się osadu — na łaźni piskowej 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 pirosiarczanu 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 zależności od zawartości sumy tlenków wapniowego i magnezowego w badanym surowcu mineralnym, odmierzyć $20 \div 100$ ml przygotowanego roztworu do zlewki pojemności 400 ml. Roztwór podgrzać do wrzenia, a następnie kroplami wprowadzać 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 . Wytrącony osad wodorotlenków przesączyć przez sączek średniej gęstości, przemyć kilkakrotnie roztworem urotropiny 1% (m/m) ogrzanym do temperatury

około 50°C . Jeżeli zawartość tlenku wapniowego i tlenku magnezowego nie przekracza 1% (m/m), przesącz zbierać do kolby stożkowej pojemności 500 ml i do dalszego toku oznaczania użyć całość przesączu. Po ochłodzeniu roztwór rozcieńczyć wodą do około 200 ml, wkraplać amoniak do uzyskania $\text{pH} = 10$, dodać 10 ml roztworu buforowego i niewielką ilość czerni eriochromowej T, po czym miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do przejścia barwy amarantowoczerwonej na niebieską. Jeżeli zawartość tlenku wapniowego i tlenku magnezowego jest większa niż 1% (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 do kolby stożkowej, rozcieńczyć wodą do około 200 ml i dalej postępować wg podanego powyżej sposobu.

2.1.5. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku magnezowego (X) obliczyć w procentach (m/m) wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K}{m} \cdot 100 - 0,719 \cdot c \quad (2)$$

w którym:

- V — objętość zużytego roztworu EDTA, ml,
- K — miano roztworu EDTA wyrażone w gramach MgO na 1 ml roztworu,
- m — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g,
- c — zawartość CaO w próbce oznaczona wg BN-86/6710-03/29,

0,719 — stosunek mas molowych MgO i CaO .

2.1.6. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać — przy zawartości tlenku magnezowego:

- do 1% (m/m) — 0,05% (m/m),
- od 1 do 5% (m/m) — 0,10% (m/m),
- od 5 do 15% (m/m) — 0,20% (m/m).

2.2. Metoda miareczkowania, kompleksometryczna z tymolofaleksonem

2.2.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na zmiareczkowaniu roztworem wersenianu dwusodowego sumy jonów wapniowych i magnezowych przy $\text{pH} = 10$ wobec tymolofaleksanu jako wskaźnika po oddzieleniu jonów przeszkadzających, a następnie obliczeniu zawartości MgO z różnicy po odjęciu oznaczonej uprzednio zawartości CaO .

2.2.2. Przyrządy — wg 2.1.2.

2.2.3. Odczynniki i roztwory

a) ÷ i) — wg 2.1.3.

j) Trójetanoloamina, roztwór 1+1.

k) Tymolofalekson; odważyć 1 g wskaźnika, rozetrzeć dokładnie z 100 g chlorku potasowego.

l) Roztwór wzorcowy magnezu, odważyć do zlewki pojemności 400 ml 1,216 g metalicznego magnezu uprzednio wytrawionego roztworem kwasu solnego 1+9, przemytego wodą i wysuszonego i następnie rozpuścić na gorąco w 30 ml roztworu kwasu solnego 1+1. Roztwór ochłodzić, przelać do kolby pomiarowej pojemności 1 l, uzupełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. 1 ml tego roztworu odpowiada 2,016 mg MgO .

1) Wersenian dwusodowy (EDTA), roztwór o stężeniu molowym $c(\text{EDTA}) = 0,05 \text{ mol/l}$; odważyć 18,6112 g wersenianu dwusodowego, dwuwodnego, wysuszonego w temperaturze 80°C do stałej masy, rozpuścić w wodzie i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 l. Uzupełnić do kreski wodą, wymieszać. Miano roztworu nastawić w następujący sposób: do kolby stożkowej odmierzyć 20 ml roztworu wzorcowego magnezu, dodać amoniaku do zobojętnienia (wobec papierka wskaźnikowego), następnie dodać $2 \div 5 \text{ ml}$ roztworu trójetanolaminy, 10 ml roztworu buforowego i niewielką ilość tymoloftaleksonu. Miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do przejścia barwy niebieskiej do białoszarej. Miano roztworu wersenianu dwusodowego EDTA (K) wyrażone w MgO na 1 ml roztworu obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{20 \cdot 0,002016}{V} \quad (3)$$

w którym:

V — objętość roztworu EDTA zużytego do miareczkowania, ml,

20 — objętość wzorcowego roztworu magnezu, ml,

0,002016 — zawartość tlenu magnezowego w 1 ml roztworu wzorcowego, g.

2.2.4. Wykonanie oznaczania. Przygotowanie roztworu do oznaczania należy wykonać wg 2.1.4.

W przypadku oznaczania tlenu magnezowego w skalnych surowcach mineralnych węglanowych, przed stopieniem próbki, należy wykonać jej rozkład kwasem solnym. W tym celu odważyć próbki umieścić w zlewce, przykryć szkiełkiem zegarkowym, zwilżyć niewielką ilością wody, dodać 15 ml kwasu solnego (1,18), po zakończeniu burzliwej reakcji opłukać szkiełko zegarkowe i ścianki zlewki wodą i ogrzewać początkowo w 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 pozostałość 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 pozo-

stałość stopić z 0,5 g pirosiarczanu 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. Odmierzyć 100 ml roztworu do zlewki pojemności 400 ml, roztwór podgrzać do wrzenia, a następnie kroplami wprowadzać 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 $15 \div 20 \text{ ml}$ tego roztworu, zawartość zlewki ogrzewać przez $5 \div 10 \text{ min}$ w temperaturze nie przekraczającej 80°C . Wytrącony osad wodorotlenków przesączyć przez sączek średniej gęstości, przemyć kilkakrotnie roztworem urotropiny 1% (m/m) ogrzanym do około 50°C , przesącz zbierać w kolbie pomiarowej pojemności 200 ml, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. W zależności od zawartości sumy tlenu wapniowego i tlenu magnezowego do miareczkowania pobrać $20 \div 100 \text{ ml}$ roztworu i miareczkować wg 2.2.3f). Do oznaczania tlenu magnezowego można wykorzystać roztwór otrzymany po oddzieleniu krzemionki — wg BN-86/6710-03/24.

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

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 100}{m} - 0,719 \cdot c \quad (4)$$

w którym:

V — objętość zużytego roztworu EDTA, ml,

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

m — odważka próbki odpowiadająca pobranej części roztworu, g,

c — zawartość CaO w próbce oznaczona wg BN-86/6710-03/29,

0,719 — stosunek mas molowych MgO i CaO .

2.2.6. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać — przy zawartości tlenu magnezowego:

od 15 do 45% (m/m) — 0,30% (m/m),

powyżej 45% (m/m) — 0,40% (m/m).

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

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

2. Normy związane

PN-81/C-01055 Analiza chemiczna. Wytyczne 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)

BN-86/6710-03/29 Skalne surowce mineralne, Metody badań, Oznaczanie zawartości tlenu wapniowego (CaO)

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