

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	N O R M A B R A N Ż O W A		BN-88
	Odczynniki Azotan srebra		6191-100
			Zamiast BN-71/6191-100
			Grupa katalogowa 1051

1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest azotan srebra stosowany jako odczynnik chemiczny.

Azotan srebra ma:

- a) wzór sumaryczny AgNO_3 ,
- b) masę molową 169,87 g/mol,
- c) właściwości toksyczne, działa żrąco na skórę.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości zanieczyszczeń rozróżnia się trzy gatunki azotanu srebra, oznaczone:

- ch.cz. — chemicznie czysty,
- cz.d.a. — czysty do analizy,
- cz. — czysty.

2.2. Przykład oznaczenia azotanu srebra chemicznego czystego:

AZOTAN SREBRA ch.cz. BN-88/6191-100

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Azotan srebra powinien mieć postać bezbarwnych, w masie białego koloru kryształów, światłoczułych, bardzo łatwo rozpuszczalnych w wodzie.

3.2. Wymagania fizyczne i chemiczne — wg tabl. 1.

Tablica 1

Wymagania	Gatunek		
	ch.cz.	cz.d.a.	cz.
a) Zawartość azotanu srebra, $\%(m/m)$, nie mniej niż	99,9	99,9	99,9
b) Wilgoci, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,06	0,06	0,06
c) Substancji nierozpuszczalnych w wodzie, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,003	0,005	0,01
d) Chlorków (Cl^-), $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0002	0,0005	0,001
e) Siarczanów (SO_4^{2-}), $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,002	0,005	0,01

cd. tabl. 1

Wymagania	Gatunek		
	ch.cz.	cz.d.a.	cz.
f) Substancji niestrącalnych kwasem solnym, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,02	0,04	0,06
g) Żelaza (Fe^{3+}), $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0002	0,0005	0,001
h) Suma ołowiu, miedzi i cynku ($\text{Pb}+\text{Cu}+\text{Zn}$), $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,001	0,002	0,005

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Wytyczne ogólne. Azotan srebra należy pakować, znakować, przechowywać i transportować zgodnie z PN-87/C-80001, stosując środki ostrożności przewidziane dla transportu produkcji wartościowej.

Azotan srebra nadany do przewozu w transporcie drogowym i kolejowym powinien być opakowany i oznakowany zgodnie z przepisami transportowymi RID/ADR¹⁾.

4.2. Pakowanie

4.2.1. Opakowania jednostkowe stanowią słoje polietylenowe ciemne, nie przepuszczające światła, z nakrętką z tworzywa sztucznego mające podkładkę polietylenową.

Masa netto: 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 g.

Za zgodą odbiorcy dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania, jeżeli przeprowadzone próby wykazą, że zabezpiecza ono produkt w sposób nie gorszy niż wyżej wymienione opakowanie i ma wymiary zgodne z zasadami systemu wymiarowego opakowań.

4.2.2. Opakowania transportowe stanowią:

a) skrzynki z tarcicy wg BN-63/7161-06, odporne na narażenia mechaniczne sprawdzone wg PN-86/O-79100, odpowiednio dla grupy 2 klasy 3 i odmiany 1.

b) bańki z tworzywa sztucznego wg BN-79/6411-06, ciemne, nie przepuszczające światła; wielkość opakowania 30 l.

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 3.

Zgłoszona przez Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe — Polskie Odczynniki Chemiczne (O)
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Chemii Przemysłowej dnia 29 grudnia 1988 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 sierpnia 1989 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 3/1989, poz. 6)

Masa netto 50 kg.

W uzgodnieniu z odbiorcą i przewoźnikiem dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania, jeżeli przeprowadzone próby wykażą, że zabezpiecza ono produkt w sposób nie gorszy niż wyżej wymienione opakowania i ma wymiary zgodne z zasadami systemu wymiarowego opakowań wg PN-78/O-79021.

4.2.3. Znakowanie opakowań jednostkowych należy wykonać zgodnie z PN-87/C-80001 p. 2.8.3, umieszczając dodatkowo:

- a) klasę niebezpieczeństwa 5.1 wg RID/ADR,
- b) znak niebezpieczeństwa dla materiałów utleniających, podtrzymujących palenie wg przepisu RID/ADR,
- c) napis: „Ostrożnie środek szkodliwy” — azotan srebra należy do wykazu B MZiOŚ¹⁾.

4.2.4. Znakowanie opakowań transportowych należy wykonać zgodnie z PN-87/C-80001 p. 2.8.4, umieszczając dodatkowo:

- a) nalepkę ostrzegającą wg wzoru nr 5 RID/ADR „Materiały utleniające, podtrzymujące palenie”.
- b) Znaki manipulacyjne wg PN-85/O-79252 p. 2.4.1, 2.4.3 i 2.4.4.

4.3. Formowanie jednostek ładunkowych. W przypadku stosowania paletyzacji, jednostki ładunkowe należy formować na paletach o wymiarach 800×1200 mm wg PN-81/M-78216.

Ładunek na palecie należy zabezpieczyć przed przesuwaniem się i deformacją tak, aby tworzył wraz z paletą zwartą stabilną jednostkę ładunkową i nie powinien być wyższy niż 1,75 m.

4.4. Przechowywanie. Azotan srebra należy przechowywać w opakowaniach wg 4.2, w pomieszczeniach krytych i suchych, o zawartości wilgoci poniżej 50%, zabezpieczony przed wpływami atmosferycznymi.

Azotanu srebra nie należy magazynować w pomieszczeniach, w których są składane materiały wybuchowe, związki organiczne, kwasy i inne materiały palne.

Dopuszczalna warstwa składowania dla skrzynek drewnianych — 4 warstwy.

Okres gwarancji — 2 lata.

4.5. Transport. Azotan srebra jest materiałem niebezpiecznym kl. 5.1 wg przepisów RID/ADR.

Opakowany i oznakowany wg 4.2 należy przewozić zgodnie z obowiązującymi przepisami transportowymi¹⁾. Dopuszczalna liczba warstw ładowania dla skrzynek drewnianych — 3 warstwy.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- a) sprawdzenie wymagań ogólnych (3.1),
- b) oznaczanie zawartości azotanu srebra (3.2a),
- c) oznaczanie wilgoci (3.2b),
- d) oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie (3.2c),
- e) oznaczanie zawartości chlorków (3.2d),
- f) oznaczanie zawartości siarczanów (3.2e),

g) oznaczanie zawartości substancji niestrącalnych kwasem solnym (3.2f),

h) oznaczanie zawartości żelaza (3.2g),

i) oznaczanie zawartości sumy ołowiu, miedzi i cynku (3.2h).

5.2. Pobieranie próbek. Próbki odczynnika cz.d.a. należy pobierać zgodnie z PN-88/C-80047. Próbki odczynnika cz. należy pobierać zgodnie z PN-67/C-04500, przyjmując:

- a) wielkość partii — 500 kg,
- b) wielkość próbki pierwotnej — 200 g,
- c) liczbę próbek jednostkowych wg tabl. 2,
- d) wielkość próbki ogólnej — równą sumie mas wszystkich próbek jednostkowych,
- e) wielkość średniej próbki laboratoryjnej — 500 g.

Tablica 2

Liczba opakowań jednostkowych w partii sztuk	Liczba próbek jednostkowych sztuk
do 15	5
16 ÷ 25	7
26 ÷ 63	8
64 ÷ 160	9
powyżej 161	10

5.3. Opis badań

5.3.1. Wytyczne ogólne. Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować wyłącznie odczynniki cz.d.a. oraz wodę destylowaną lub wodę o równoważnej czystości.

5.3.2. Sprawdzenie wymagań ogólnych. Wygląd zewnętrzny azotanu srebra sprawdzić wizualnie, rozpuszczalność sprawdzić wg 5.3.5.

5.3.3. Oznaczanie zawartości azotanu srebra (AgNO₃)

5.3.3.1. Zasada metody polega na wytrąceniu roztworu kwasu solnego chlorku srebra (AgCl) i wagowym oznaczeniu.

5.3.3.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy, roztwór 25%(m/m) i rozcieńczony wodą 1+99.

b) Kwas solny, roztwór mianowany o $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$, przygotowany wg PN-81/C-04530/01.

5.3.3.3. Wykonanie oznaczania. Około 5 g badanego azotanu srebra, odważonego z dokładnością do 0,0002 g, rozpuścić w 350 ml wody w zlewce pojemności 500 ml, dodać 5 ml roztworu kwasu azotowego, ogrzać i dodawać ostrożnie, przy ciągłym mieszaniu, 40 ml roztworu kwasu solnego.

Roztwór ogrzewać i mieszać w ciemnym miejscu na łaźni wodnej do skoagulowania osadu, a następnie pozostawić w ciemnym miejscu na 12 h.

Wytrącony osad odsączyć przez uprzednio wymyty i wysuszony do stałej masy szklany tygiel do sączenia G4, przemyć na filtrze na jon Cl⁻, a następnie dwiema po 10 ml porcjami zimnej wody.

Tygiel z przemytym osadem suszyć początkowo w temperaturze 100 ± 2°C, a następnie w temperaturze 130 ± 2°C do stałej masy.

Oznaczanie należy wykonać w pomieszczeniu oświetlonym czerwonym światłem.

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 3.

5.3.3.4. Obliczanie wyników

Zawartość azotanu srebra (X) obliczyć w $\%(m/m)$ wg wzoru

$$X = \frac{a \cdot 1,1853}{m} \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

- a — masa wysuszonego chlorku srebra, g,
- m — odważka badanego azotanu srebra, g,
- 1,1853 — współczynnik do przeliczenia masy chlorku srebra na masę azotanu srebra.

5.3.3.5. Wynik oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 0,15%.

5.3.3.6. Inne metody. Dopuszcza się drugi sposób wyliczenia zawartości procentowej azotanu srebra metodą pośrednią przez odjęcie od 100 sumy zanieczyszczeń: substancji nierozpuszczalnych w wodzie, wilgoci i substancji niestrącalnych kwasem solnym.

Metodą arbitrażową jest metoda strąceniowa wg 5.3.3.

5.3.4. Oznaczanie zawartości wilgoci. Około 10 g sproszkowanego badanego azotanu srebra odważonego z dokładnością do 0,0002 g w naczynku wagowym (uprzednio wysuszonym do stałej masy w temperaturze 105°C i zważonym z dokładnością do 0,0002 g), suszyć w temperaturze 100 ÷ 105°C do stałej masy. Zawartość wilgoci (X_1) obliczyć w $\%(m/m)$ wg wzoru

$$X_1 = \frac{(a_1 - a_2) \cdot 100}{m_1} \quad (2)$$

w którym:

- a_1 — masa naczynka wagowego z badaniem azotanu srebra przed suszeniem, g,
- a_2 — masa naczynka wagowego z badaniem azotanu srebra po wysuszeniu, g,
- m_1 — masa badanego azotanu srebra, g.

5.3.5. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie. 50 g badanego azotanu srebra, odważonego z dokładnością do 0,01 g, rozpuścić w 450 ml wody zakwaszonej 0,5 ml roztworu kwasu azotowego ($d = 1,15$ g/ml) i wykonać oznaczanie wg PN-54/C-04517. Przesączyć zebrać do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, dopełnić wodą do kreski i pozostawić do dalszych oznaczeń wg 5.3.8. Pozostałość w tyglu przemyć wodą do zaniku reakcji na jon Ag^+ (próba z kwasem solnym) i wysuszyć w temperaturze 105 ÷ 110°C do stałej masy.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie (X_2) obliczyć w $\%(m/m)$ wg wzoru

$$X_2 = \frac{a_3 \cdot 100}{m_2} \quad (3)$$

w którym:

- a_3 — masa wysuszonej pozostałości, g,
- m_2 — masa badanego azotanu srebra, g.

5.3.6. Oznaczanie zawartości chlorków (Cl^-)

5.3.6.1. Odczynniki i roztwory — wg PN-82/C-04518 p. 2.3.1.

5.3.6.2. Wykonanie oznaczania. 5 g badanego azotanu srebra, odważonego z dokładnością do 0,01 g, rozpuścić w 50 ml wody i dodać 1 ml roztworu kwasu azotowego.

Badany azotan srebra odpowiada wymaganiom normy, jeżeli opalescencja powstała w roztworze badanym po upływie 10 min nie będzie intensywniejsza niż opalescencja roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie i zawierającego w tej samej objętości: dla odczynnika ch.cz. — 0,01 mg Cl^- , dla odczynnika cz.d.a. — 0,025 mg Cl^- , dla odczynnika cz. — 0,05 mg Cl^- .

1 ml roztworu kwasu azotowego i 1 ml roztworu azotanu srebra.

5.3.7. Oznaczanie zawartości siarczanów (SO_4^{2-})**5.3.7.1. Odczynniki i roztwory**

- a) Azotan barowy, roztwór nasycony.
- b) Alkohol etylowy rektyfikowany 96%(V/V).
- c) Kwas octowy, roztwór 30%(m/m).

d) Alkoholowy roztwór siarczanu potasowego przygotowany w następujący sposób: odważyć 0,02 g siarczanu potasowego, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, rozpuścić w alkoholu etylowym 30%(V/V) rozcieńczyć alkoholem 30%(V/V) do kreski i dobrze wymieszać.

e) Roztwór wzorcowy zawierający jony SO_4^{2-} , przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.55 i rozcieńczony (1+99). 1 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg SO_4^{2-} .

5.3.7.2. Wykonanie oznaczania. 1 g badanego azotanu srebra, odważonego z dokładnością do 0,01 g, umieścić w zlewce pojemności 100 ml i rozpuścić w 10 ml wody.

Następnie roztwór zakwasić 0,5 ml kwasu octowego.

Do zlewki pojemności 50 ml dodać 0,25 ml alkoholowego roztworu siarczanu potasowego i 1 ml roztworu azotanu barowego.

Zawartość zlewki dobrze wymieszać (roztwór zaszczipiający), dodać roztwór przygotowany poprzednio (10 ml), zawierający rozpuszczoną próbkę i całość wymieszać. Porównać powstałe zmętnienie po upływie 15 min z roztworem wzorcowym.

Badany azotan srebra odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe zmętnienie w roztworze badanym nie jest intensywniejsze niż zmętnienie roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie i zawierającego te same ilości odczynników co próbka badana oraz:

- dla odczynnika ch.cz. — 0,02 mg SO_4^{2-} ,
- dla odczynnika cz.d.a. — 0,05 mg SO_4^{2-} ,
- dla odczynnika cz. — 0,1 mg SO_4^{2-} .

5.3.8. Oznaczanie zawartości substancji niestrącalnych kwasem solnym

5.3.8.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny, roztwór 25%(m/m).
- b) Kwas azotowy, roztwór 25%(m/m).

5.3.8.2. Wykonanie oznaczania. 125 ml roztworu badanej próbki (przesączone), otrzymanego wg 5.3.5 (12,5 g), umieścić w zlewce pojemności 400 ml, dodać

2 ml roztworu kwasu azotowego, rozcieńczyć wodą do objętości 200 ml i ogrzewać do wrzenia.

Do roztworu dodać z biurety 12,5 ml roztworu kwasu solnego.

Roztwór ogrzewać w dalszym ciągu i mieszać tak długo, aż osad zbije się w grudki, po czym pozostawić w ciemnym miejscu na $2 \div 3$ h.

Po upływie tego czasu uzupełnić roztwór wodą do objętości 250 ml (zbadać całkowitą wytrącenia chloru srebra) i przesączyć przez gęsty, bezpopiołowy sączek, odrzucając pierwszą porcję przesączu ($15 \div 20$ ml). Pobrać 200 ml przesączu (10 g), umieścić w szklanej lub kwarcowej parownicy i odparować na łaźni wodnej do sucha. Pozostałość zwilżyć 0,2 ml roztworu kwasu solnego i rozpuścić w 10 ml wody, przesączyć przez bezpopiołowy sączek do parownicy szklanej lub kwarcowej, uprzednio wysuszonej do stałej masy, zważonej z dokładnością do 0,0002 g i odparować do sucha na łaźni wodnej.

Pozostałość wysuszyć w temperaturze $105 \div 110^\circ\text{C}$ do stałej masy i zważyć. Równocześnie wykonać próbę kontrolną, odparowując do sucha 2,0 ml wody i 10,2 ml kwasu solnego. Pozostałość wysuszyć i zważyć.

Badany azotan srebra odpowiada wymaganiom normy, jeżeli różnica mas wysuszonych pozostałości — próby badanej i kontrolnej nie przekroczy:

dla odczynnika ch.cz. — 2 mg,

dla odczynnika cz.d.a. — 4 mg,

dla odczynnika cz. — 6 mg.

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

5.3.9.1. Zasada metody. Metoda polega na wytrąceniu żelaza w postaci wodorotlenku na azotanie cyrkonu i pomiarze absorpcji atomowej.

5.3.9.2. Aparatura i przyrządy

a) Spektrometr absorpcji atomowej z kompletnym wyposażeniem.

b) Lampa żelazowa z katodą wnękową.

5.3.9.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy o $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,001 \text{ mol/l}$ oraz o gęstości $d(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$, rozcieńczony wodą 1+2.

b) Roztwór wzorcowy zawierający jony Fe^{3+} , przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.75, rozcieńczony 10+90 roztworem kwasu siarkowego o stężeniu $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,001 \text{ mol/l}$. 1 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera $1 \cdot 10^{-4} \text{ g Fe}^{3+}$.

c) Kwas azotowy o $d(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$, roztwór 1+1.

d) Kwas solny o $d(\text{HCl}) = 1,18 \text{ g/ml}$, roztwory 1+1 oraz roztwory o $c(\text{HCl}) = 2$ i 1 mol/l .

e) Azotan cyrkonowy $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4]$, roztwór o stężeniu 2 mg/ml w kwasie siarkowym, przygotowany w następujący sposób: 3,41 g azotanu cyrkonowego rozpuścić w 20 ml roztworu kwasu siarkowego (1+2). Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

f) Amoniak, roztwór o gęstości $d(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,91 \text{ g/ml}$.

g) Nadtlenek wodoru, roztwór o stężeniu $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%(m/m)$.

5.3.9.4. Warunki fotometrowania. Oznaczanie należy wykonać w płomieniu acetylenowo-powietrznym w optymalnych warunkach ustalonych dla stosowanego aparatu.

Pomiar należy wykonać przy długości fali 248,2 nm.

Przyrząd do oznaczania należy przygotować zgodnie z instrukcją obsługi.

5.3.9.5. Przygotowanie skali wzorców i sporządzenie krzywej wzorcowej. Do pięciu kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć kolejno: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 i 10,0 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego żelaza, uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

Stężenie żelaza w poszczególnych kolbach wynosi $2 \cdot 10^{-6}$; $4 \cdot 10^{-6}$; $6 \cdot 10^{-6}$; $8 \cdot 10^{-6}$ i $1 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml}$.

Zmierzyć absorbancję żelaza w przygotowanych roztworach, a z uzyskanych wyników sporządzić wykres krzywej wzorcowej.

5.3.9.6. Wykonanie oznaczania. Do zlewki pojemności 400 ml odważyć 10,00 g azotanu srebra i rozpuścić ogrzewając w wodzie.

Roztwór rozcieńczyć wodą do objętości 200 ml, dodać 5 ml roztworu azotanu cyrkonowego, ogrzać do temperatury około 60°C i dodać amoniaku do pH 9. Po 30 min odsączyć osad przez sączek średniej gęstości i przemyć kilkakrotnie ciepłą wodą.

Osad spłukać z sączka gorącą wodą do zlewki, w której wytrącono wodorotlenki, resztki osadu na sączku i osad w zlewce rozpuścić w 20 ml gorącego roztworu kwasu azotowego. Sączek przemyć kilkakrotnie ciepłą wodą. Roztwór rozcieńczyć wodą do objętości 100 ml, ogrzewając do temperatury 60°C i ponownie wytrącić wodorotlenki amoniakiem. Po 30 min osad odsączyć i przemyć kilkakrotnie ciepłą wodą. Osad spłukać z sączka gorącą wodą do zlewki, w której wytrącono wodorotlenki, resztki osadu na sączku i osad w zlewce rozpuścić w 20 ml gorącego roztworu kwasu solnego 1+1.

Sączek przemyć kilkakrotnie gorącą wodą. Do roztworu w zlewce dodać 8 kropel roztworu nadtlenu wodoru, odparować do konsystencji gęstego syropu, a następnie przenieść do kolby pomiarowej pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu solnego o stężeniu $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ i dokładnie wymieszać (roztwór A).

Równolegle przygotować roztwór ślepej próby. Zmierzyć absorbancję żelaza w przygotowanym roztworze A oraz odpowiadającym roztworze ślepej próby w warunkach identycznych jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej.

W przypadku uzyskania absorbancji powyżej ostatniego punktu krzywej wzorcowej, roztwór A oraz roztwór ślepej próby należy odpowiednio rozcieńczyć wodą.

Roztwór pozostawić do oznaczania zawartości ołowiu wg 5.3.10.

Zawartość żelaza w $\%(m/m)$ X_3 obliczyć wg wzoru

$$X_3 = \frac{V_1 \cdot c_1 \cdot 100}{m_3} - X'_3 \quad (4)$$

w którym:

m_3 — odważka badanego azotanu srebra, g,

V_1 — objętość roztworu A przygotowanego do pomiaru, ml,

c_1 — stężenie żelaza odczytane z krzywej wzorcowej, g/ml,

X'_3 — zawartość żelaza w ślepej próbie, %.

5.3.10. Oznaczanie zawartości ołowiu (Pb^{2+})

5.3.10.1. Zasada metody. Metoda polega na wytrąceniu ołowiu w postaci wodorotlenku na azotanie cyrkonu i pomiarze absorpcji atomowej.

5.3.10.2. Aparatura

a) Spektrometr absorpcji atomowej z kompletnym wyposażeniem.

b) Lampa ołowiowa z katodą wnątkową.

5.3.10.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy o stężeniu $c(HNO_3) = 0,001$ mol/l.

b) Roztwór wzorcowy zawierający jony Pb^{2+} , przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.46b), rozcieńczony 10+90 roztworem kwasu azotowego o stężeniu $c(HNO_3) = 0,001$ mol/l. 1 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera $1 \cdot 10^{-4}$ g Pb^{2+} .

5.3.10.4. Warunki fotometrowania. Oznaczanie należy wykonać w płomieniu acetylenowo-powietrznym, w optymalnych warunkach ustalonych dla stosowanego aparatu.

Ołów należy zmierzyć przy długości fali 217,0 nm lub 283,3 nm.

Przyrząd do oznaczania należy przygotować zgodnie z instrukcją obsługi.

5.3.10.5. Przygotowanie skali wzorców i sporządzenie krzywej wzorcowej. Do pięciu kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć kolejno 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 i 5,0 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego ołowiu, dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

Stężenie ołowiu w poszczególnych kolbach wynosi $5 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-6}$ i $5 \cdot 10^{-6}$ g/ml. Zmierzyć absorbancję ołowiu w przygotowanych roztworach, a z uzyskanych wyników sporządzić wykres krzywej wzorcowej.

5.3.10.6. Wykonanie oznaczania. Zmierzyć absorbancję ołowiu w roztworze A przygotowanym wg 5.3.9.6 oraz roztworze ślepej próby w warunkach identycznych jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej.

Zawartość ołowiu X_4 obliczyć w $\%(m/m)$ wg wzoru

$$X_4 = \frac{V_1 \cdot c_2 \cdot 100}{m_3} - X'_4 \quad (4)$$

w którym:

V_1 — objętość roztworu A przygotowanego do pomiaru, ml,

c_2 — stężenie ołowiu odczytane z krzywej wzorcowej, g/ml,

m_3 — odważka badanego azotanu srebra wg 5.3.9.6, g,

X'_4 — zawartość ołowiu w ślepej próbie, %.

5.3.11. Oznaczanie zawartości miedzi (Cu^{2+})

5.3.11.1. Zasada metody. Metoda polega na wytrącaniu srebra w postaci chlorku i pomiarze absorpcji atomowej miedzi w roztworze po odsączeniu $AgCl$.

5.3.11.2. Aparatura

a) Spektrometr absorpcji atomowej z kompletnym wyposażeniem.

b) Lampa z miedziową katodą wnątkową.

5.3.11.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy, roztwór 1+1 oraz o $d(HNO_3) = 1,4$ g/ml.

b) Kwas solny, roztwór o $d(HCl) = 1,18$ g/ml oraz roztwory 1+1 i o $c(HCl) = 2$ mol/l, 1 mol/l, 0,2 mol/l.

c) Kwas siarkowy o $d(H_2SO_4) = 1,84$ g/ml oraz o $c(2H_2SO_4) = 0,001$ mol/l.

d) Roztwór wzorcowy miedzi przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.42 rozcieńczony kwasem siarkowym o stężeniu $c(1/2 H_2SO_4) = 0,001$ mol/l w stosunku 1:100. 1 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera $1 \cdot 10^{-5}$ g Cu^{2+} .

5.3.11.4. Warunki fotometrowania. Oznaczanie należy wykonać w płomieniu acetylenowo-powietrznym w optymalnych warunkach ustalonych dla stosowanego aparatu. Miedź należy oznaczać przy długości fali 324,7 nm. Przyrząd do oznaczania należy przygotować zgodnie z instrukcją obsługi.

5.3.11.5. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej. Do pięciu kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć kolejno 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 i 10,0 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego miedzi, uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

Zmierzyć absorbancję miedzi w przygotowanych roztworach, a z uzyskanych wyników sporządzić wykres krzywej wzorcowej.

5.3.11.6. Wykonanie oznaczania. Do zlewki kwarcowej pojemności 250 ml odważyć 5,00 g azotanu srebra, rozpuścić ogrzewając w wodzie. Roztwór ogrzać do temperatury około $60^\circ C$ i dodać kroplami, silnie mieszając 15 ml roztworu kwasu solnego (1+1). Po godzinie roztwór przesączyć przez twardy sączek do zlewki kwarcowej pojemności 25 ml i przemyć osad przez dekantację cztery razy roztworem kwasu solnego o stężeniu 1 mol/l.

Roztwór odparować do objętości około 5 ml, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 ml, uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać (roztwór B). Zmierzyć absorbancję miedzi w przygotowanym roztworze w warunkach identycznych jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Roztwór pozostawić do oznaczania zawartości cynku wg 5.3.12.

Zawartość miedzi (X_5) obliczyć w $\%(m/m)$ wg wzoru

$$X_5 = \frac{c_3 \cdot V_2 \cdot 100}{m_4} \quad (5)$$

w którym:

c_3 — stężenie miedzi odczytane z krzywej wzorcowej g/ml,

V_2 — objętość roztworu B przygotowanego do pomiaru, ml,

m_4 — odważka badanej próbki, g.

5.3.12. Oznaczanie zawartości cynku (Zn^{2+})

5.3.12.1. Zasada metody. Metoda polega na wytrąceniu srebra w postaci chlorku srebra i pomiarze absorpcji atomowej cynku w roztworze po odsączeniu $AgCl$.

5.3.12.2. Aparatura

a) Spektrometr absorpcji atomowej z kompletnym wyposażeniem.

b) Lampa cynkowa z katodą wnątkową.

5.3.12.3. Odczynniki i roztwory

a) Roztwór wzorcowy zawierający jony Zn^{2+} , przygotowany w następujący sposób: 1,2446 g ZnO (złota pieczęć) rozpuścić w 10 ml kwasu azotowego o $d(HNO_3) = 1,15$ g/ml, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera $1 \cdot 10^{-3}$ g Zn^{2+} .

Roztwór rozcieńczyć w stosunku 1:99 roztworem kwasu azotowego o $c(HNO_3) = 0,001$ mol/l. 1 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera $1 \cdot 10^{-5}$ g Zn^{2+} .

b) Kwas azotowy, roztwory o $c(HNO_3) = 0,001$ mol/l oraz $d(HNO_3) = 1,15$ g/ml.

5.3.12.4. Warunki fotometrowania. Oznaczanie należy wykonać w płomieniu acetylenowo-powietrznym w optymalnych warunkach ustalonych dla stosowanego aparatu. Cynk należy oznaczać przy długości fali 213,9 nm. Przyrząd do oznaczania należy przygotować zgodnie z instrukcją obsługi.

5.3.12.5. Przygotowanie skali wzorców i sporządzenie krzywej wzorcowej. Do sześciu kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć kolejno 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 i 10,0 ml rozcieńczonego roztworu wzorcowego cynku, uzupełnić roztworem kwasu azotowego o stężeniu $c(HNO_3) = 0,001$ mol/l do kreski i dokładnie wymieszać.

Stężenie cynku w poszczególnych kolbach wynosi $1 \cdot 10^{-7}$, $2 \cdot 10^{-7}$, $4 \cdot 10^{-7}$, $6 \cdot 10^{-7}$, $8 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$ g/ml.

Zmierzyć absorbancję cynku w przygotowanych roztworach, a z uzyskanych wyników sporządzić wykres krzywej wzorcowej.

5.3.12.6. Wykonanie oznaczania. Zmierzyć absorbancję cynku w roztworze B przygotowanym wg 5.3.11.6 w warunkach identycznych jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej.

Zawartość cynku X_6 obliczyć w $\% (m/m)$ wg wzoru

$$X_6 = \frac{c_3 \cdot V_2 \cdot 100}{m_4} \quad (6)$$

w którym:

c_3 — stężenie cynku odczytane z krzywej wzorcowej g/ml,

V_2 — objętość roztworu B przygotowanego do pomiaru wg 5.3.11.6,

m_4 — odważka badanej próbki wg 5.3.11.6, g.

Sumę zawartości (ołowiu, miedzi i cynku) X_7 obliczyć wg wzoru

$$X_7 = X_4 + X_5 + X_6$$

5.3.13. Inne metody oznaczania zawartości ołowiu i miedzi ($Pb^{2+}Cu^{2+}$)

5.3.13.1. Metoda polega na wzbudzeniu próbki w lu-

ku prądu stałego, rejestracji widma na płycie fotograficznej za pomocą spektrografu i pomiarze zaczernienia linii analitycznych próbki badanej i próbki wzorcowej.

5.3.13.2. Odczynniki i materiały pomocnicze

a) Azotan srebra spektralnie cz.

b) Tlenki ołowiu, miedzi i spektralnie cz.

c) Wywoływacz ID-2 rozcieńczony przed użyciem wodą w stosunku 1+2.

d) Utrwalacz zwykły kwaśny przygotowany w następujący sposób: w kolbie 1000 ml rozpuścić kolejno w 500 ml wody destylowanej: 400 g tiosiarczanu sodowego, 25 g pirosiarczyny potasowej, uzupełnić objętość roztworu wodą do 1000 ml i wymieszać.

e) Płyty fotograficzne ORWO Blau Hart WU-2.

f) Elektrody grafitowe spektralnie cz. produkcji CSRS SU-316 i SU-202 o $\varnothing$ 6 mm (SU-316 o głębokości kraterka 2,4 mm i SU-202, z zakończeniem stożkowym).

5.3.13.3. Aparatura i przyrządy

a) Spektrograf dużej dyspersji.

b) Generator łuku prądu stałego.

c) Mikrofotometr nierejestrujący.

d) Spektroprojektor.

e) Waga torsyjna.

f) Młynec elektromagnetyczny z wkładem i kulą z agatu.

5.3.13.4. Przygotowanie próbek wzorcowych. Z świeżo wysuszonych tlenków metali odważyć następujące ilości: PbO 53 mg, CuO 63 mg. Odważki przenieść ilościowo do wkładu młynka i dodać 4,884 g azotanu srebra wg 5.3.13.2a). Całość ucierać w ciągu 50 min. Otrzymany wzorec podstawowy zawiera po 1% (m/m) Pb , Cu . Wzorec podstawowy przechowywać w szczelnie zamkniętym naczynku z polietylenu. Serię rozcieńczonych wzorców roboczych o zakresie stężeń Pb , Cu $1 \cdot 10^{-1}\% \div 1 \cdot 10^{-4}\%$ przygotować przez kolejne rozcieńczanie wzorca podstawowego azotanem srebra wg schematu podanego w tabl. 3.

Tablica 3

Numer wzorca	Wzorec wyjściowy o zawartości pierwiastków %	Odważka wzorca wyjściowego mg	Odważka azotanu srebra wg 5.3, 13.2a) g	Stężenie Pb , Cu w otrzymanym wzorcu %
W-1	W-01	500	4,500	$1 \cdot 10^{-1}$
W-2	W-01	150	4,850	$3 \cdot 10^{-2}$
W-3	$1 \cdot 10^{-1}$	500	4,500	$1 \cdot 10^{-2}$
W-4	$1 \cdot 10^{-1}$	150	4,850	$3 \cdot 10^{-3}$
W-5	$1 \cdot 10^{-2}$	500	4,500	$1 \cdot 10^{-3}$
W-6	$1 \cdot 10^{-2}$	150	4,850	$3 \cdot 10^{-4}$
W-7	$1 \cdot 10^{-3}$	500	4,500	$1 \cdot 10^{-4}$

Wzorce rozcieńczone ucierać w ciągu 50 min.

Przygotowane wzorce przechowywać w szczelnie zamkniętych naczynkach z polietylenu.

W celu sporządzania krzywej wzorcowej odważyć po 150 mg każdego z wzorców, począwszy od W-1 do W-7 i przenieść ilościowo do kraterków elektrod grafito-

wych, uprzednio przedpalonych w łuku prądu stałego o natężeniu 6 A w ciągu 15 s.

Elektrody z próbkami wzorcowymi przechowywać do momentu wzbudzenia w specjalnej kasie z pleksji.

5.3.13.5. Przygotowanie próbki badanej. Około 2 g badanego azotanu srebra umieścić w moździerzu agatowym i utrzeć w ciągu 10 min. 100 mg utartej próbki przenieść ilościowo do kraterków elektrod grafitowych, uprzednio przedpalonych w łuku prądu stałego o natężeniu 6 A w ciągu 15 s.

5.3.13.6. Wykonanie oznaczania. Naświetlać kolejno na jedną płytę fotograficzną widmo próbek badanych i próbek wzorcowych w następujących warunkach wzbudzenia: łuk prądu stałego o natężeniu $10 \pm 0,5$ A. Widmo rejestrować za pomocą spektrografu dużej dyspersji. W przypadku stosowania spektrografu siatkowego dużej dyspersji PGS-2, wyposażonego w siatkę dyfrakcyjną 650 tys./mm, obowiązują następujące warunki:

- kąt skreślenia siatki $\alpha + 5,6$ (I rząd widma, zakres długości fali $230 \div 380$ nm),
- osłabiacz trójstopniowy o przepuszczalności 100, 50 i 10%,
- szerokość szczeliny spektrografu 0,02 mm,
- odległość między elektrodami 3 mm,
- przesłona pośrednia 3,2 mm,
- czas przedpalania (przy zamkniętej szczelinie) 10 s,
- czas naświetlania (przy otwartej szczelnie) 50 s,
- elektroda dolna (z kraterkiem) — katoda,
- elektroda górna (z zakończeniem stożkowym) — anoda.

W celu otrzymania dokładniejszych wyników wykonać po 2 ekspozycje dla każdego z wzorców i 5 ekspozycji próbki badanej. Naświetloną kliszę fotograficzną wywołać w temperaturze 20°C w ciągu 3 min.

Utrwalić w ciągu 10 min, wypłukać i wysuszyć.

W otrzymanych widmach próbki badanej i próbek wzorcowych wyznaczać następujące linie analityczne:

Pb 283,306 nm,

Cu 324,754 nm.

Zmierzyć zaczernienie linii analitycznych w widmie próbek badanych i próbek wzorcowych, przy odpowiednio dobranej przepuszczalności osłabiacza oraz tła obok linii analitycznych. Z otrzymanych średnich różnic zaczernień linii analitycznych oraz tła obok linii analitycznych dla poszczególnych oznaczonych pierwiastków wykreślić krzywe analityczne w układzie

$$\Delta S, \text{tg } C$$

w którym:

$$\Delta S = S_I - S_t$$

S_I — zaczernienie linii analitycznych poszczególnych oznaczanych pierwiastków,

S_t — zaczernienie tła obok linii analitycznych,

$\lg C$ — logarytm ze stężenia danego pierwiastka w próbce wzorcowej, %.

Na podstawie średnich różnic zaczernień linii analitycznych oraz tła obok linii analitycznych ΔS dla poszczególnych oznaczanych pierwiastków w próbce badanej odczytać z odpowiednich krzywych analitycznych stężenie oznaczanych pierwiastków w procentach.

Zawartość ołowiu (X_8) i miedzi (X_9) w badanym azotanie srebra obliczyć w $\%(m/m)$ wg wzoru

$$X_{8,9} = \lg C_4$$

w którym: C_4 — stężenie poszczególnych pierwiastków odczytane z odpowiednich krzywych pracy.

Sumę zawartości metali ciężkich jako sumy zawartości ołowiu, miedzi i cynku (X_{10}) obliczyć wg wzoru

$$X_{10} = X_7 + X_8 + X_9$$

w którym:

X_7 — zawartość cynku obliczona w 5.3.12,

X_8 — zawartość ołowiu obliczona w 5.3.13.6,

X_9 — zawartość miedzi obliczona w 5.3.13.6.

5.3.14. Inne metody oznaczania zawartości żelaza (Fe^{3+})

5.3.14.1. Odczynniki i roztwory — wg PN-81/C-04521/05 p. 4.

5.3.14.2. Wykonanie oznaczania. 2 g badanego azotanu srebra, odważonego z dokładnością 0,01 g, rozpuścić w 30 ml wody, dodać 2 ml roztworu kwasu sulfosalicylowego, wymieszać, dodać 10 ml roztworu amoniaku i powtórnie wymieszać.

Badany azotan srebra odpowiada wymaganiom normy, jeżeli żółte zabarwienie powstałe w roztworze badanym nie będzie intensywniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie w następujący sposób:

Do 30 ml wody zawierającej:

dla odczynnika ch.cz. — 0,004 mg Fe^{3+} ,

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

dla odczynnika cz. — 0,02 mg Fe^{3+}

dodać 2 ml roztworu kwasu sulfosalicylowego, wymieszać, następnie dodać 10 ml roztworu amoniaku i powtórnie wymieszać.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe — Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-71/6191-100

- a) zaostrożono wymagania dotyczące zawartości azotanu srebra w gatunku cz.d.a. i cz. i zawartości wilgoci w gatunku cz.,
- b) usunięto oznaczanie zawartości wolnego kwasu azotowego,
- c) wprowadzono oznaczanie zawartości ołowiu, miedzi i cynku metodą absorpcji atomowej zamiast sumy metali ciężkich,
- d) znowelizowano metodę oznaczania zawartości siarczanów.

3. Normy i dokumenty związane

- PN-67/C-04500 Produkty chemiczne. Wytyczne pobierania i przygotowywania próbek
- PN-54/C-04517 Chemiczne badania i próby. Oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie w produktach chemicznych
- PN-82/C-04518 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości chlorków metodą turbidymetryczną
- PN-81/C-04521/05 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości żelaza metodą kolorymetryczną z zastosowaniem kwasu sullosalicylowego
- PN-81/C-04530/01 Analiza chemiczna. Przygotowanie titrantów (roztworów mianowanych). Roztwory stosowane w miareczkowaniach kwas-zasada (alkacymetrycznych)
- PN-81/C-06503 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów do kolorimetrii i nefelometrii
- PN-87/C-80001 Odczynniki i substancje specjalnie czyste. Pakowanie, przechowywanie i transport
- PN-88/C-80047 Odczynniki i substancje specjalnie czyste. Ogólne wytyczne pobierania próbek i przygotowania średniej próbki laboratoryjnej
- PN-81/M-78216 Palety ładunkowe płaskie jednopłytowe czterowieściowe bez skrzydeł drewniane 800×1200 — EUR
- PN-78/O-79021 Opakowania. System wymiarowy
- PN-86/O-79100 Opakowania transportowe. Odporność na narażenia mechaniczne. Wymagania i badania
- PN-85/O-79252 Opakowania transportowe z zawartością. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe
- BN-79/6411-06 Opakowania transportowe z tworzyw sztucznych. Bańki
- BN-63/7161-06 Skrzynki i komplety skrzynkowe z tarcicy do odczynników chemicznych
- Ustawa z dnia 15 listopada 1984 r. Prawo przewozowe (Dz. U. nr 53 poz. 272 z 1984 r.)

Regulamin Przedsiębiorstwa PKP o ładowaniu i zabezpieczaniu przesyłek towarowych (Dz. TiZK nr 9 poz. 68 z 1985 r.)

Przepisy o ładowaniu wagonów towarowych. Załącznik II do Umowy o wzajemnym użytkowaniu wagonów towarowych w komunikacji międzynarodowej (RIV). (Dz. TiZK nr 15 poz. 119 z 1981 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Zarządzenie Ministra Komunikacji z dnia 7 marca 1963 r. w sprawie ładowania samochodów ciężarowych i przyczep (Mon. Pol. nr 24 poz. 123 z 1963 r. i nr 35 poz. 250 z 1968 r.)

Specjalne warunki przewozu towarów niebezpiecznych w międzynarodowej komunikacji kolejowej. Załącznik nr 4 do Umowy o międzynarodowej kolejowej komunikacji towarowej (SMGS). (Dz. TiZK nr 7 poz. 35 z 1966 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Rozporządzenie Ministrów Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 2 grudnia 1983 r. w sprawie warunków i kontroli przewozu drogowego materiałów niebezpiecznych (Dz. U. nr 67 poz. 301 z 1983 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Regulamin dla międzynarodowego przewozu kolejami towarów niebezpiecznych (RID). Załącznik B do konwencji o międzynarodowym przewozie kolejami (COTiF). (Dz. TiZK nr 7 poz. 44 z 1985 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Rozporządzenie Ministra Komunikacji z dnia 6 października 1987 r. w sprawie wykazu rzeczy niebezpiecznych wyłączonych z przewozu koleją oraz szczególnych warunków przewozu rzeczy niebezpiecznych dopuszczonych do przewozu (Dz. U. nr 32 poz. 169 z 1987 r.)

Ustawa z dnia 21 maja 1963 r. o substancjach trujących (Dz. U. nr 22 poz. 116 z 1963 r.)

Rozporządzenie Ministerstwa Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 28 grudnia 1963 r. w sprawie wykazu trucizn i środków szkodliwych (Dz. U. nr 2 poz. 9 z 1964 r.) wraz z późniejszymi zmianami

4. Normy międzynarodowe

CT CЭВ 5374-85 Реактивы. Серебро азотнокислосе

5. Symbol wg SWW

dla gatunku cz.d.a. — 1331-11,
dla gatunku cz. — 1331-42.

6. Autor projektu normy — mgr inż. Halina Czepelak, mgr inż.

Stanisława Okoń, mgr Zofia Pacuła — Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice.