

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-74
	Fluorek glinowy techniczny	6016-49
		Grupa katalogowa X 14 ¹⁾

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest fluorek glinowy techniczny, otrzymywany z wodorotlenku glinowego i kwasu fluorokrzemowego.

Fluorek glinowy ma:

- a) wzór chemiczny AlF_3 ,
- b) masę cząsteczkową 83,97.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Fluorek glinowy techniczny jest stosowany głównie do otrzymywania glinu metalicznego metodą elektrolityczną oraz do wyrobu białych emalii.

1.3. Normy związane

PN-67/C-04500 Produkty chemiczne. Wytyczne pobierania i przygotowania próbek

PN/C-60010 Chemiczne badania i próby. Przyrządy do pobierania próbek. Zgłębniki do produktów sypkich i w kawałkach

PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb

PN-68/O-79027 Opakowania transportowe. Worki papierowe. Szeregi wymiarowe

PN-67/O-79252 Produkty w opakowaniach transportowych. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe

PN-70/P-79005 Opakowania transportowe. Worki papierowe

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości fluoru, glinu i występujących zanieczyszczeń, rozróżnia

¹⁾ Symbol wg SWW: 1221-511.

się dwa gatunki fluorku glinowego technicznego, oznaczone cyframi rzymskimi I i II.

2.2. Przykład oznaczenia fluorku glinowego technicznego gatunku I:

FLUOREK GLINOWY TECHNICZNY I
BN-74/6016-49

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Fluorek glinowy techniczny powinien mieć postać białego drobnego proszku z dopuszczalnym szarym lub żółtawym odcieniem.

3.2. Wymagania chemiczne

Wymagania	Gatunki	
	I	II
a) Zawartość fluoru (F), %, co najmniej	62	59
b) Zawartość glinu (Al), %, co najmniej	30	28
c) Zawartość krzemu w przeliczeniu na SiO_2 , %, nie więcej niż	0,4	0,7
d) Zawartość żelaza w przeliczeniu na Fe_2O_3 , %, nie więcej niż	0,1	nie normalizuje się
e) Straty prażenia w temperaturze 500°C, %, najwyżej	2,0	2,5

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Fluorek glinowy techniczny należy pakować w worki polietylenowe umieszczone w workach papierowych wg PN-70/P-79005, po 50 kg netto. Wymiary worków wg PN-68/O-79027.

Dopuszcza się inny rodzaj opakowania po uzgodnieniu pomiędzy dostawcą a odbiorcą pod warunkiem, że zapewnia zachowanie jakości produktu i ma wymiary zgodne z PN-68/O-79027.

Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego dnia 27 lutego 1974 r.
jako norma obowiązująca w zakresie produkcji od dnia 1 października 1974 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 17/1974 poz. 57)

Na każdym opakowaniu należy umieścić trwałą napis zawierający co najmniej:

- a) nazwę lub znak wytwórni,
- b) oznaczenie wg 2.2,
- c) masę netto,
- d) numer partii,
- e) znak ostrzegawczy dla substancji trujących wg PN-67/0-79252 p. 2.3.5.

4.2. Przechowywanie. Fluorek glinowy techniczny należy przechowywać w magazynach suchych i przewietrzanych.

4.3. Transport. Fluorek glinowy techniczny należy przewozić krytymi środkami transportu.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- a) sprawdzanie wymagań ogólnych,
- b) oznaczanie zawartości fluoru,
- c) oznaczanie zawartości glinu,
- d) oznaczanie zawartości krzemu,
- e) oznaczanie zawartości żelaza,
- f) oznaczanie strat prażenia.

5.2. Wielkość partii. Partię produktu stanowi nie więcej niż 25 ton fluorku glinowego jednego gatunku przeznaczonego dla jednego odbiorcy.

5.3. Pobieranie i przygotowanie próbek do badań. Przy pobieraniu próbek należy stosować zasady podane w PN-67/C-04500.

Z każdej partii podlegającej odbiorowi, w zależności od wielkości partii, należy wybrać w sposób losowy opakowanie jednostkowe w liczbie podanej w tablicy.

Liczba opakowań	Liczba opakowań, którą należy wybrać do pobrania próbek
do 15	5
16 ÷ 25	7
26 ÷ 63	8
64 ÷ 160	9
161 ÷ 250	10

Z każdego wylosowanego opakowania należy zgłębnikiem 5 lub 6 wg PN/C-60010 pobrać po dwie próbki pierwotne, każdą co najmniej o masie 100 g. Pobrane próbki pierwotne wsypać do suchego naczynia z tworzywa sztucznego odpowiedniej pojemności. Dopuszcza się pobieranie próbek podczas ładowania produktu do opakowań jednostkowych, w równych odstępach czasu, zależnych od wielkości partii.

Otrzymaną próbkę ogólną o masie co najmniej 1 kg należy dokładnie wymieszać, a następnie pobrać z niej średnią próbkę laboratoryjną o masie około 0,5 kg.

Pakowanie i przechowywanie średniej próbki laboratoryjnej - zgodnie z PN-67/C-04500 p. 6.1, 6.2 i 6.3.

Próbkę do analizy rozjemczej należy przechowywać w ciągu 1 miesiąca.

Próbkę do badań w ilości około 25 g przygotować

z uśrednionej próbki laboratoryjnej, ucierając ją w moździerzu korundowym lub agatowym, tak aby po rozdrobnieniu w całości przechodziła przez sito o wymiarach boków oczek kwadratowych 0,1 mm.

5.4. Opis badań

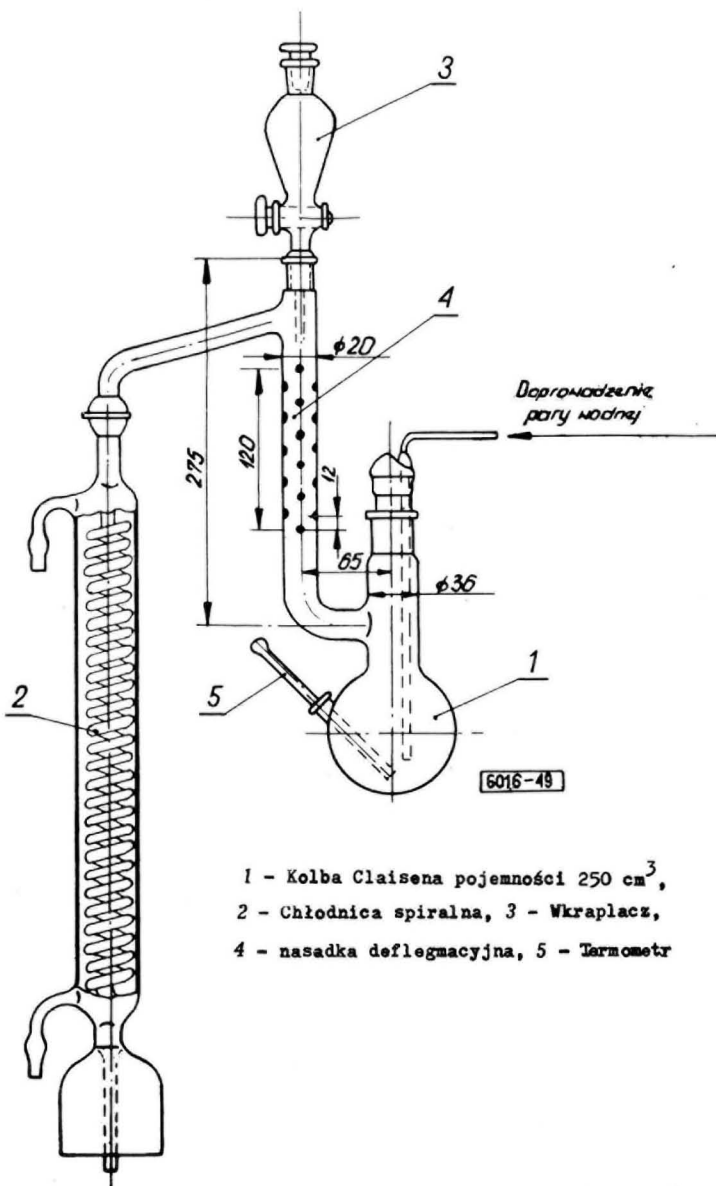
5.4.1. Sprawdzenie wymagań ogólnych należy wykonać przez oględziny zewnętrzne w świetle dziennym rozproszonym na zgodność z 3.1.

5.4.2. Oznaczanie zawartości fluoru (F)

5.4.2.1. Zasada metody. Metoda polega na rozpuszczeniu badanej próbki w roztworze wodorotlenku sodowego, a następnie oddzieleniu fluoru w postaci kwasu fluorokrzemowego poprzez destylację z kwasem siarkowym. Fluor w destylacie oznacza się przez miareczkowanie azotanem torowym wobec alizarynosulfonianu sodowego.

5.4.2.2. Aparatura

- a) Pehametr z elektrodą szklaną.
- b) Zestaw do destylacji fluoru wg rysunku.



- 1 - Kolba Claisena pojemności 250 cm³,
- 2 - Chłodnica spiralna, 3 - Wkraplacz,
- 4 - nasadka deflegmacyjna, 5 - Termometr

5.4.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Alizarynosulfonian sodowy (alizeryna S), roztwór wodny 0,1-procentowy.

b) Azotan torowy $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ cz.d.a., roztwór mianowany 0,05n: rozpuścić 6,9 g azotanu torowego w wodzie destylowanej, w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm³, a następnie uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. W celu ustalenia miana tego roztworu do kolby stożkowej pojemności 300 cm³ odmierzyć 20 cm³ roztworu wzorcowego fluorku, dodać 50 cm³ wody destylowanej, 1 cm³ roztworu alizaryny S i doprowadzić 0,5n roztworem wodorotlenku sodowego do wystąpienia różowego zabarwienia (pH 6,6 ÷ 6,8). Kontrolując pH za pomocą pehametru, dodawać kroplami roztwór kwasu solnego do osiągnięcia wartości pH 4,3 ÷ 5,2. Dodać 3 cm³ roztworu alizaryny S, a następnie - nadal używając pehametru, dodawać małymi porcjami roztwór buforowy aż do uzyskania pH 3,4 ± 0,1 i miareczkować azotanem torowym do powstania różowego zabarwienia.

Miano (M) roztworu azotanu toru obliczyć w mg F/cm³ wg wzoru

$$M = \frac{20}{V}$$

20 - ilość fluorku zawarta w 20 cm³ roztworu, mg,

V - objętość zużytego do miareczkowania roztworu azotanu torowego, cm³.

c) Krzemionka lub kwarc mielony cz.d.a.,

d) Kwas siarkowy (H_2SO_4) cz.d.a., (1,84) roztwór 2 + 1.

e) Kwas solny (HCl) cz.d.a., roztwór około 0,05n.

f) Roztwór buforowy z pH 2,7: rozpuścić 9,45 g kwasu chlorooctowego (CH_2ClCOOH) w 50 cm³ in roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie roztwór rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 100 cm³.

g) Wodorotlenek sodowy (NaOH) cz.d.a., roztwór 25-procentowy.

h) Wodorotlenek sodowy (NaOH) cz.d.a., roztwór około 0,5n.

i) Wzorcowy roztwór fluorku: rozpuścić 2,2100 g NaF cz.d.a. w 1 dm³ wody destylowanej. 1 cm³ zawiera 1 mg F.

5.4.2.4. Wykonanie oznaczania. Do parownicy platynowej pojemności około 100 cm³ odważyć z dokładnością do 0,0002 g około 0,2 g badanego fluorku glinowego przygotowanego wg 5.3, dodać 10 cm³ 25-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego.

Zawartość parownicy ogrzewać aż do rozpuszczenia się osadu. Następnie dodać około 20 cm³ wody destylowanej, roztwór zagotować, a po jego przestygnięciu przenieść ilościowo do kolby destylacyjnej 1 z nasadką deflegmacyjną 4 i wsypać około 1 g kwarcu lub krzemionki. Kolbę połączyć z chłodnicą 2. Pod chłodnicę wstawić odbieralnik z tworzywa sztucznego, przezroczystego, uprzednio wykalibrowany, do zbierania destylatu. Kolbę destylacyjną zamknąć i dodać z wkraplacza 3 50 cm³ roztworu kwasu siarkowego. Zestaw połączyć z kolbą, w

której wytwarzana jest para wodna. Kolbę destylacyjną ogrzewać do uzyskania temperatury 150°C. Wówczas rozpocząć przepuszczanie pary wodnej z szybkością 250 ÷ 300 g/godz.

Destylację prowadzić aż do uzyskania około 400 cm³ destylatu. Po zakończeniu destylacji destylat przelać do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Odmierzyć 50 cm³ tego roztworu do kolby stożkowej pojemności 300 cm³, dodać około 50 cm³ wody destylowanej, 1 cm³ roztworu alizaryny S i kroplami - 0,5n roztworu wodorotlenku sodowego, do wystąpienia różowego zabarwienia (pH 6,6 ÷ 6,8). Kontrolując pH za pomocą pehametru dodać kroplami roztworu kwasu solnego do osiągnięcia wartości pH między 4,3 a 5,2. Dodać 3 cm³ roztworu alizaryny S, a następnie nadal używając pehametru dodawać małymi porcjami roztworu buforowego, do uzyskania pH 3,4 ± 0,1.

Mieszając roztwór miareczkować mianowanym roztworem azotanu torowego do powstania różowego zabarwienia. Równolegle wykonać oznaczanie próby ślepej, stosując ten sam przebieg postępowania i te same ilości odczynników, jak przy oznaczaniu badanej próbki.

Zawartość fluorku (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{(V - V_1) \cdot M \cdot 100 \cdot 500}{50 \cdot 1000 \cdot m} = \frac{(V - V_1) \cdot M}{m}$$

w którym:

V - objętość roztworu azotanu torowego, zużyta do miareczkowania badanej próbki, cm³,

V₁ - objętość roztworu azotanu torowego, zużyta do miareczkowania próby ślepej, cm³,

M - miano roztworu azotanu torowego, mg F/cm³,

m - odważka fluorku glinowego, g.

5.4.3. Oznaczanie zawartości glinu (Al)

5.4.3.1. Zasada metody. Metoda polega na przeprowadzeniu glinu do roztworu sposobem podanym wg 5.4.3.3 a) lub wg 5.4.3.3 b), a następnie kompleksometrycznym oznaczaniu wobec dwumetylonaftydyny i żela-1 zożelazycyjanku potasowego.

5.4.3.2. Odczynniki i roztwory

a) Bufor octanowy: 500 g octanu amonowego cz.d.a. rozpuścić w około 700 cm³ wody destylowanej, dodać 20 cm³ kwasu octanowego lodowatego cz.d.a. i uzupełnić wodą destylowaną do objętości 1 dm³. Roztwór powinien mieć pH = 5.

b) Cynk metaliczny cz.d.a., roztwór 0,05 m: rozpuścić 3,269 g cynku w jak najmniejszej ilości roztworu kwasu solnego, po czym uzupełnić roztwór wodą destylowaną do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm³.

Molarność roztworu cynku oznaczyć, mianując go ściśle 0,05m roztworem wersenianu dwusodowego. W tym celu odpipetować 25 cm³ 0,05m roztworu wersenianu dwusodowego do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, dodać 100 cm³ wody destylowanej, 20 cm³ buforu octowego. Całość doprowadzić do wrzenia, u-

trzymując w tym stanie roztwór w ciągu 2 ÷ 3 min, następnie ochłodzić, dodać 1 cm³ roztworu żelazo-1 żelazocyjanku potasowego oraz 0,5 cm³ roztworu 3,3-dwumetylonaftydyny, po czym miareczkować roztworem cynku do wystąpienia różowego zabarwienia. W końcowym etapie roztwór cynku dodawać powoli, pojedynczymi kroplami, całość energicznie mieszać.

Miano roztworu cynku obliczyć wg wzoru

$$m = \frac{V_1}{V_2} \cdot 0,05$$

w którym:

- V_1 - objętość roztworu wersenianu dwusodowego, cm³,
 V_2 - objętość roztworu cynku, cm³,
 0,05 - molarność roztworu wersenianu dwusodowego.

c) Fenoloftaleina, 1-procentowy roztwór alkoholowy.

d) Kwas fluorowodorowy (HF) cz.d.a.

e) Kwas siarkowy (H₂SO₄) cz.d.a. (1,84).

f) Kwas solny (HCl) cz.d.a. (1,19) i roztwór 1:1.

g) Kwaśny siarczan potasowy (KHSO₄) cz.d.a.

h) Roztwór żelazi- i żelazocyjanku potasowego:

5 cm³ 1-procentowego roztworu żelazocyjanku i 20 cm³ 1-procentowego roztworu żelazicyjanku potasowego rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³ i uzupełnić do kreski. Roztwór jest trwały w ciągu 1 ÷ 2 dni.

i) 3,3-dwumetylonaftydyna, roztwór 0,3-procentowy w lodowatym kwasie octowym.

j) Woda amoniakalna cz.d.a. roztwór 1:1.

k) Wersenian dwusodowy (C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂ · 2H₂O) cz.d.a., roztwór 0,05m: 18,612 g wersenianu dwusodowego rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm³ w wodzie destylowanej i uzupełnić do kreski.

l) Wodorotlenek sodowy (NaOH) cz.d.a., roztwór 30-procentowy.

5.4.3.3. Przygotowanie roztworu do oznaczania

a) Przygotowanie roztworu wyjściowego do oznaczania glinu. Odważyć w parownicy platynowej około 0,3 g badanego fluorku glinowego z dokładnością do 0,0002 g, przygotowanego wg 5.3. Dodać około 1 cm³ kwasu fluorowodorowego i około 1 cm³ kwasu siarkowego, po czym odparować na łaźni płaskowej do odpędzenia kwasu siarkowego. Następnie dodać do parownicy około 6 g kwaśnego siarczanu potasowego. Parownicę wstawić do pieca elektrycznego, ogrzewanego do temperatury około 500°C i stać do uzyskania jednolitego stopu. Po ostygnięciu parownicy stop zalać wodą destylowaną, dodać 2 cm³ kwasu solnego, po czym pod przykryciem ogrzewać przez kilka minut na maszynie elektrycznej. Dodać około 10 cm³ kwasu solnego 1:1 przenieść ilościowo do zlewki pojemności 250 cm³ i gotować pod przykryciem do całkowitego rozpuszczenia się osadu. Zawartość zlewki przelać do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³ i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Całość dobrze wymieszać.

b) Przygotowanie roztworu wyjściowego do oznaczania: glinu, krzemionki i żelaza. Około 0,3 g fluorku glinowego przygotowanego wg 5.3 zważyć z dokładnością do 0,0002 g, rozpuścić przez gotowanie w parownicy platynowej w 10 cm³ wodorotlenku sodowego. Gotować do gęstej masy, dodać 20 cm³ wody destylowanej i ponownie zagotować (gotować do uzyskania klarownego roztworu). Po ostudzeniu dodać kwasu solnego do reakcji silnie kwaśnej pH = 1 ÷ 2. Całość zagotować i przenieść ilościowo do polietylenowej kolby pomiarowej pojemności 250 cm³.

5.4.3.4. Wykonanie oznaczania. Odmierzyć 25 cm³ roztworu wyjściowego, przygotowanego wg 5.4.3.3 a) lub wg 5.4.3.3 b) do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, dodać 100 cm³ wody destylowanej, 25 cm³ ściśle 0,05m roztworu wersenianu dwusodowego, kilka kropli fenoloftaleiny i roztworem amoniaku doprowadzić do zmiany barwy (różowej). Następnie kroplami dodawać roztworu kwasu solnego 1:1, do całkowitego odbarwienia, plus dwie krople w nadmiarze. Dodać 20 cm³ buforu octanowego, po czym roztwór ogrzać, utrzymując go w stanie wrzenia w ciągu 2 ÷ 3 min. Po ostygnięciu roztworu dodać 1 cm³ roztworu żelazo- i żelazicyjanku potasowego oraz 0,5 cm³ roztworu 3,3-dwumetylonaftydyny i miareczkować roztworem cynku do wystąpienia różowego zabarwienia. W końcowym etapie roztwór cynku dodawać powoli, pojedynczymi kroplami, całość energicznie mieszać.

Zawartość glinu (X₂) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{(25 \cdot m_1 - V \cdot m_2) \cdot 0,02697 \cdot 100 \cdot 250}{G \cdot 25}$$

w którym:

25 - objętość roztworu wersenianu dwusodowego, cm³,

m_1 - molarność roztworu wersenianu dwusodowego,

V - objętość roztworu cynku zużyta do odmiareczkowania nadmiaru roztworu wersenianu dwusodowego, cm³,

m_2 - molarność roztworu cynku,

0,02697 - ilość Al odpowiadająca 1 cm³ ściśle 1n roztworu wersenianu dwusodowego, g,

G - odważka badanego fluorku glinowego, g.

5.4.4. Oznaczanie zawartości krzemu (S i O₂)

5.4.4.1. Zasada metody. Podstawą fotometrycznego oznaczania krzemionki jest wytworzenie niebiesko zabarwionego kompleksu krzemomolibdenowego przy pH 1,1 ÷ 1,3.

5.4.4.2. Odczynniki i roztwory

a) Wzorcowy roztwór krzemu: 0,314 g fluorokrzmianu sodowego (Na₂SiF₆) cz.d.a. rozpuścić w wodzie destylowanej w polietylenowej kolbie pomiarowej pojemności 1 dm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Odmierzyć 25 cm³ tak przygotowanego roztworu do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ tak przygotowanego roztworu zawiera 0,025 mg SiO₂.

Dopuszcza się również stosowanie wzorcowego roztworu krzemu przygotowanego w następujący sposób: do platynowego tygla odważyć 0,5000 g krzemionki otrzymanej z czystego kwasu krzemowego, wyprażonej do stałej masy w 1000°C lub 0,5000 g czystego kwarcu wyprażonego przez 1 godz w temperaturze 1000°C.

Do tygla dodać 5 g węglanu sodowego i wymieszać pręcikiem platynowym. Tygiel wstawić do pieca i stopić w temperaturze 900°C. Po stopieniu tygiel wyjąć, ostudzić, a następnie dodać gorącej wody i ogrzewać łagodnie do całkowitego rozpuszczenia osadu. Zawartość tygla przenieść ilościowo do polietylenowej kolby pomiarowej pojemności 1 dm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Odmierzyć 50 cm³ tego roztworu do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ tego roztworu zawiera 0,025 mg SiO₂.

b) Kwas azotowy (HNO₃) cz.d.a., roztwór 2n: 135 cm³ kwasu azotowego (1,4) rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 1 dm³.

c) Kwas azotowy (HNO₃) cz.d.a. (1,4).

d) Kwas borowy (H₃BO₃) cz.d.a.

e) Kwas solny (HCl) cz.d.a. (1,19).

f) Kwas szczawiowy (COOH)₂ - 2 H₂O cz.d.a., roztwór 6-procentowy.

g) Mieszanina redukująca: 5 g kwasu cytrynowego, 1 g kwasu askorbinowego rozpuścić w 50 cm³ wody destylowanej i roztwór uzupełnić do objętości 100 cm³ w kolbie pomiarowej.

h) Molibdenian amonowy (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O cz.d.a., roztwór 10-procentowy.

Roztwór należy przechowywać w naczyniu z polietylenu.

i) Roztwór korygujący w przypadku stapiania próbki: 4 g kwasu borowego wymieszać w parownicy platynowej z 4 g bezwodnego węglanu sodowego, stopić w temperaturze 1000°C. Stop rozpuścić w wodzie, dodać kwasu azotowego (1,4) do pH = 1 ÷ 2 i otrzymany roztwór uzupełnić wodą do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 250 cm³.

Roztwór ten przygotować w dniu wykonania skali wzorców.

k) Roztwór korygujący w przypadku rozpuszczenia badanej próbki w NaOH: 10 cm³ 30-procentowego roztworu NaOH zagotować w parownicy platynowej z 20 cm³ wody destylowanej, dodać kwasu solnego do reakcji silnie kwaśnej (pH = 1 ÷ 2) i ponownie zagotować, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać.

1) Węglan sodowy (Na₂CO₃) cz.d.a.

2) Wodorotlenek sodowy (NaOH) cz.d.a., roztwór 2n.

5.4.4.3. Aparatura

a) Spektrofotometr.

b) Pehametr.

5.4.4.4. Przygotowanie skali wzorców i wykreślenie krzywej wzorcowej. Do siedmiu kolb pomiarowych pojemności 200 cm³ odmierzyć następujące ilości cm³ wzorcowego roztworu krzemu: 0,0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 co odpowiada: 0,00, 0,025, 0,05, 0,075, 0,10, 0,12, 0,15, 0,175 i 0,20 mg SiO₂ we wzorcu. Następnie do kolb dodać po 25 cm³ roztworu korygującego h) lub i), w zależności z jakiego roztworu wyjściowego oznacza się krzemionkę, około 20 cm³ wody destylowanej (sprawdzić pH = 1,1 ÷ 1,3 lub skorygować 2n HNO₃ lub 2n NaOH), po 5 cm³ roztworu molibdenianu amonowego i roztwory wymieszać. Po upływie 10 min do kolb odmierzyć po 10 cm³ roztworu kwasu szczawiowego i 5 cm³ roztworu redukującego, ponownie wymieszać i odstawić na 7 min. Następnie dopełnić wodą do 200 cm³ i przeprowadzić pomiar fotometryczny przy długości fali 780 nm, w kuwecie pojemności 1 cm³ lub 2 cm³ w zależności od zestawu. Wykreślić w układzie współrzędnych wykres krzywej wzorcowej, odkładając na osi odciętych zawartości SiO₂ w mg na 200 cm³ roztworu, a na osi rzędnych odpowiadające im wartości ekstynkcji.

5.4.4.5. Wykonanie oznaczania. Odważyć w parownicy platynowej około 0,3 g badanego fluorku glinowego z dokładnością do 0,0002 przygotowanego wg 5.3 i wymieszać z 4 g kwasu borowego i z 4 g bezwodnego węglanu sodowego. Parownicę wstawić do pieca i stopić w temperaturze 1000°C. Stop rozpuścić w wodzie, dodać kwasu azotowego (1,4) do reakcji kwaśnej pH 1 - 2. Zagotować, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³ i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³ odmierzyć 25 cm³ otrzymanego powyżej roztworu badanego albo roztworu wyjściowego wg 5.4.3.3 b), około 20 cm³ wody destylowanej (sprawdzić pH 1,1 ÷ 1,3, skorygować 2 nHNO₃) po 5 cm³ roztworu molibdenianu amonowego i roztwory wymieszać. Po upływie 10 min do kolb odmierzyć po 10 cm³ roztworu kwasu szczawiowego i 5 cm³ roztworu redukującego, ponownie wymieszać, odstawić na 7 min. Następnie dopełnić wodą destylowaną do 200 cm³ i przeprowadzić pomiar fotometryczny przy długości fali 780 nm w kuwecie na 1 cm³ lub 2 cm³. Odczytać z krzywej wzorcowej wartość krzemu w mg SiO₂.

Zawartość krzemu (X₃) w przeliczeniu na SiO₂ obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot 25 \cdot G} = \frac{a}{G}$$

w którym:

a - zawartość krzemu w przeliczeniu na SiO₂, odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

G - odważka badanego fluorku glinowego, g.

5.4.5. Oznaczanie zawartości żelaza (Fe₂O₃)

5.4.5.1. Zasada metody. Zasada oznaczania zawartości żelaza we fluorku glinowym polega na przeprowadzeniu całej zawartości żelaza do roztworu,

redukcji żelaza trójwartościowego do dwuwartościowego za pomocą hydroksyloaminy, a następnie wywołaniu reakcji barwnej z 1,10-fenantroliną w środowisku o $\text{pH} = 3,5 \div 4,2$. Ekstynkcja uzyskanego pomarańczowoczerwonego roztworu jest proporcjonalna do stężenia żelaza.

5.4.5.2. Odczynniki i roztwory

a) Amonowy siarczan żelazawy $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a.: 0,9824 g świeżo przekrystalizowanego i wysuszonego do stałej masy w temperaturze pokojowej ałunu, rozpuścić w wodzie destylowanej z dodatkiem 10 cm^3 stężonego kwasu siarkowego i rozcieńczyć roztwór wodą destylowaną w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm^3 . 1 cm^3 tego roztworu zawiera 0,2 mg Fe_2O_3 .

b) Chlorowodorek hydroksyloaminy $(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})$ cz.d.a., roztwór 1-procentowy, świeżo przygotowany.

c) 1,10-fenantrolina $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ cz.d.a., roztwór 0,25-procentowy: 2,5 g 1,10-fenantroliny rozpuścić w 100 cm^3 około 0,1n roztworu kwasu solnego i uzupełnić wodą destylowaną do objętości 1 dm^3 .

d) Kwas octowy lodowaty (CH_3COOH) cz.d.a.

e) Kwas siarkowy (H_2SO_4) cz.d.a. (1,84).

f) Kwas solny (HCl) roztwór około 0,1n.

g) Octan sodowy $(\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ cz.d.a., roztwór 50-procentowy.

h) Roztwór buforowy: rozpuścić 272 g octanu sodowego $(\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ cz.d.a. w wodzie destylowanej, dodać 240 cm^3 kwasu octowego lodowatego i uzupełnić wodą do objętości 1 dm^3 .

i) Roboczy roztwór wzorcowy: odmierzyć 50 cm^3 podstawowego roztworu żelaza do kolby pomiarowej pojemności 1 dm^3 i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

1 cm^3 tego roztworu zawiera 0,01 mg Fe_2O_3 . Roztwór ten sporządzić w dniu przygotowania skali wzorców.

5.4.5.3. Aparatura

a) Spektrofotometr.

b) Pehametr.

5.4.5.4. Przygotowanie skali wzorców i wykreślenie krzywej wzorcowej. Do zlewki pojemności 150 cm^3 odmierzyć 25 cm^3 roztworu korygującego (5.4.4.2 i) albo k), w zależności w jakich warunkach przygotowuje się roztwór wyjściowy badanej próbki, około 20 cm^3 wody destylowanej, 5 cm^3 roztworu hydroksyloaminy, 5 cm^3 roztworu fenantroliny, i 25 cm^3 roztworu buforowego. Za pomocą pehametru sprawdzić pH otrzymanego roztworu, powinno ono wynosić $3,5 \div 4,2$. Jeżeli nie zmieści się w tym zakresie, doprowadzić roztwór do właściwego pH przez dodanie kwasu octowego lub roztworu octanu sodowego zapisując zużyty ilość odczynnika.

Następnie do kolb pomiarowych pojemności 100 cm^3 odmierzyć po 25 cm^3 roztworu korygującego i tę ilość kwasu octowego lub octanu sodowego jaką zużyto poprzednio przy doprowadzeniu próby wstępnej do właściwego pH . Do kolb pomiarowych odmierzyć następnie: 0,0, 1,0; 2,0, 3,0, 4,0, 5,0,

7,0 cm^3 roboczego roztworu wzorcowego, co odpowiada kolejno 0,0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,07 mg Fe_2O_3 we wzorcu. Do każdej kolby pomiarowej dodać po 5 cm^3 roztworu hydroksyloaminy 5 cm^3 roztworu fenantroliny i 25 cm^3 roztworu buforowego. Roztwór uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Po 10 min zmierzyć ekstynkcję przy 510 nm w kuwecie grubości 1 cm^3 .

Zależność otrzymanej wartości ekstynkcji od wartości żelaza, wyrażonej w mg Fe_2O_3 - przedstawić graficznie w prostokątnym układzie współrzędnych.

5.4.5.5. Wykonanie oznaczania. Do zlewki pojemności 150 cm^3 odmierzyć 25 cm^3 roztworu badanego fluorku glinowego otrzymanego zgodnie z 5.4.3.3 b) albo z 5.4.4.6, po czym postępując zgodnie z 5.4.5.4 ustalić ilość kwasu octowego lub roztworu octanu sodowego w celu skorygowania $\text{pH} = 3,5 \div 4,2$. Następnie do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3 odmierzyć 25 cm^3 roztworu badanego fluorku glinowego i tę ilość kwasu octowego lub roztworu octanu sodowego jaką zużyto poprzednio przy doprowadzeniu próby wstępnej do $\text{pH} = 3,5 \div 4,2$. Do kolby dodać 5 cm^3 roztworu hydroksyloaminy, 5 cm^3 roztworu fenantroliny i 25 cm^3 roztworu buforowego. Roztwór uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Po 10 min zmierzyć ekstynkcję otrzymanego roztworu przy 510 nm, używając kuwety pojemności 1 cm^3 .

Na podstawie zmierzonej wartości ekstynkcji odczytać z krzywej wzorcowej zawartość żelaza w mg Fe_2O_3 .

Zawartość żelaza (X_4) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot 25 \cdot G} = \frac{a}{G}$$

w którym:

a - zawartość żelaza, odczytana z wykresu, mg,
G - odważka badanego fluorku glinowego, g.

5.4.6. Oznaczanie strat prażenia

5.4.6.1. Zasada metody. Metoda polega na kreśleniu ubytku masy fluorku glinowego prażonego w temperaturze 500°C w obecności tlenku cynkowego, który zapobiega ewentualnym stratom fluorku.

5.4.6.2. Odczynniki. Tlenek cynkowy (ZnO) cz.d.a., wyprażony w temperaturze 900°C przechowywany w eksykatorze. W ten sposób otrzymany tlenek cynku trwały jest przez okres 3 dni.

5.4.6.3. Wykonanie oznaczania. Około 5 g badanego fluorku glinowego odważonego do tygla platynowego pojemności 25 cm^3 z dokładnością do 0,0000g, wymieszać przy pomocy pręcika platynowego z 1,0000g tlenku cynkowego. Mieszanę przykryć, wsypując 3,0000 g tlenku cynkowego. Tygiel zważyć, po czym wstawić do zimnego pieca, który następnie ogrzewać do temperatury 500°C.

Tygiel z zawartością prażyć w tej temperaturze przez 2 godz, po czym wstawić do eksykatora do ostygnięcia i zważyć. Równocześnie wykonać ślepa

próbę dla tlenku cynku. Różnicę wagi w gramach przed prażeniem ślepej próby i po prażeniu oznaczyć przez m_2 .

Straty prażenia (X_5) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{m - (m_1 + m_2) \cdot 100}{G}$$

w którym:

m - masa tygla z zawartością przed prażeniem, g,

m_1 - masa tygla z zawartością po prażeniu, g,

G - odważka badanego fluorku glinowego, g,

m_2 - różnica wagi próby ślepej przed i po prażeniu, g.

5.4.7. Interpretacja wyników. Wartości liczbowe występujące w normie oraz wyniki obliczeń, należy interpretować zgodnie z PN-70/N-02120.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-74/6016-49

Odpowiedniki w normach zagranicznych

Czechosłowacja ČSN-65 2660 Fluorid hlinitny technický

NRD TGL 9789 Aluminiumfluorid, technisch,

ZSRR ГОСТ 10017-62 Алюминий фтористый технический

ZSRR ГОСТ 10.58-71 Алюминий фтористый технический.
Технические требования на продукцию поставляемую на экспорт.