

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-90
	Sole fosforowe	6016-42/02
	Metody oznaczania: ogólnej zawartości P_2O_5 , zawartości pirofosforanu sodowego, zawartości trójpolifosforanu sodowego	Zamiast BN-82/6016-42/02
		Grupa katalogowa 1019

1. WSTĘP

Przedmiotem normy są metody oznaczania w solach fosforowych:

- ogólnej zawartości P_2O_5 metodą wagową,
- ogólnej zawartości P_2O_5 metodą miareczkową,
- zawartości pirofosforanu sodowego,
- zawartości trójpolifosforanu sodowego.

W analizach rozjemczych oznaczanie ogólnej zawartości P_2O_5 należy wykonać metodą wagową.

2. OZNACZANIE OGÓLNEJ ZAWARTOŚCI P_2O_5 METODĄ WAGOWĄ¹⁾

2.1. Zasada metody. Metoda polega na hydrolizie próbki, wytrąceniu fosforanów w postaci fosforomolibdenianu chinoliny w środowisku kwaśnym, w roztworze wodno-acetonowym, odsączeniu osadu i wysuszeniu do stałej masy w temperaturze $250 \pm 10^\circ\text{C}$.

2.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,19).
- Odczynnik molibdenowy, przygotowany w następujący sposób:

Roztwór A. W zlewce pojemności 400 ml rozpuścić 70 g molibdenianu sodowego dwuwodnego w 150 ml wody.

Roztwór B. W zlewce pojemności 1 l rozpuścić 60 g kwasu cytrynowego jednowodnego w 150 ml wody, a następnie studząc dodać 85 ml kwasu azotowego (1,4).

Roztwór C. Do roztworu B przy stałym mieszaniu wlać roztwór A.

Roztwór D. Do zlewki pojemności 400 ml zawierającej 100 ml wody dodać 35 ml kwasu azotowego (1,4), 5 ml chinoliny (świeżo przedestylowanej) i wymieszać.

Odczynnik molibdenowy do strącania. Do roztworu C dodawać stopniowo roztwór D, wymieszać i pozostawić na 24 h. Roztwór sączyć przez szklany tygiel o średnicy porów $5 \div 15 \mu\text{m}$ (G4), zawracając prze-

sącz, dopóki nie będzie klarowny (tygla nie przemyczać wodą). Następnie dodać 280 ml acetonu, rozcieńczyć wodą do objętości 1 l i dobrze wymieszać. Roztwór przechowywać w butelce polietylenowej w chłodnym miejscu. Trwałość roztworu wynosi 1 tydzień.

2.3. Aparatura

a) Suszarka zapewniająca utrzymanie temperatury $250 \pm 10^\circ\text{C}$.

b) Tygiel szklany ze spiekem o średnicy porów $5 \div 15 \mu\text{m}$ (G4), wysuszony w temperaturze $250 \pm 10^\circ\text{C}$ do stałej masy i zważony z dokładnością do 0,0002 g.

2.4. Wykonanie oznaczania. Odważyć z dokładnością do 0,0002 g ilość badanego produktu wg tabl. 1.

Tablica 1

Produkt	Odważka, g
Fosforan jednosodowy	1,5
Fosforan dwusodowy	3,0
Fosforan trójsodowy	4,0
Fosforan jednoamonowy	1,0
Fosforan dwuamonowy	1,0
Pirofosforan dwusodowy	1,0
Pirofosforan czterosodowy	1,0
Trójpolifosforan sodowy	1,0

Odważkę przenieść do zlewki pojemności 400 ml i rozpuścić w 50 ml wody, dodać 20 ml kwasu solnego, przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać roztwór do wrzenia utrzymując w tym stanie przez 20 min. Następnie roztwór ostudzić i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 l, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Jeżeli otrzymany roztwór byłby mętny, należy go przesączyć przez twardy sączek do suchego naczynia.

Do zlewki pojemności 400 ml odpipetować 25,0 ml roztworu próbki, rozcieńczyć wodą do objętości 100 ml i dodać 100 ml odczynnika molibdenowego, przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym, umieścić ją pod dobrze działającym wyciągiem w gorącej łaźni wodnej do osiągnięcia temperatury $75 \pm 5^\circ\text{C}$ i utrzymywać w tej temperaturze przez około 30 s (nie mieszać ani w czasie dodawania odczynników, ani podgrzewania, aby nie przyspieszyć koagulacji osadu). Zawartość zlewki ostudzić do temperatury otoczenia mieszając 3—4 razy

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 5.

Zgłoszona przez Instytut Chemii Nieorganicznej
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Chemii Przemysłowej dnia 27 kwietnia 1990 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1991 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 10/1990, poz. 23)

szklanym pręciakiem. Roztwór znad osadu przesączyć pod zmniejszonym ciśnieniem przez tygiel szklany. Osad w zlewce przemyć sześciokrotnie przez dekantację porcjami wody objętości 30 ml każda, a w końcu przenieść go ilościowo na tygiel szklany i przemyć czterokrotnie wodą uważając, aby za każdym razem woda została całkowicie odciągnięta. Całkowita objętość wody użytej do przeniesienia osadu ze zlewki do tygla i przemycia osadu nie powinna przekroczyć 100 ml.

Tygiel z osadem suszyć w temperaturze $250 \pm 10^\circ\text{C}$ do stałej masy oraz zważyć z dokładnością do 0,0002 g.

Ogólną zawartość P_2O_5 (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 0,032074 \cdot 1000 \cdot 100}{m \cdot 25} = \frac{m_1 \cdot 128,296}{m} \quad (1)$$

w którym:

m_1 — masa wysuszonego osadu, g,

m — masa odważki próbki, g,

0,032074 — współczynnik przeliczeniowy fosfomolibdenianu chinoliny na P_2O_5 .

2.5. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,5% wyniku niższego.

3. OZNACZANIE OGÓLNEJ ZAWARTOŚCI P_2O_5 METODĄ MIARECZKOWĄ

3.1. Zasada metody. Metoda polega na miareczkowaniu fosforanów mianowanym roztworem chlorku magnezowego w alkalicznym środowisku wodno-alkoholowym wobec wskaźnika tymoloftaleksonu i fenoloftaleiny, po uprzednim zamaskowaniu przeszkadzających kationów Ca, Fe, Al wersenianem dwusodowym. Próbkę pirofosforanu i trójpolifosforanu przed oznaczaniem zawartości P_2O_5 należy zhydrolizować.

3.2. Aparatura. Mieszadło magnetyczne.

3.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny (1,19).

b) Alkohol etylowy 96%(V/V), alkohol metylowy lub aceton.

d) Bufor amonowy przygotowany w następujący sposób: 50 g chlorku amonowego rozpuścić w wodzie, dodać 400 ml roztworu amoniaku (0,91), rozcieńczyć wodą do objętości 1 l i wymieszać.

d) Chlorek magnezowy, roztwór o $c(\text{MgCl}_2) = 0,05 \text{ mol/l}$.

e) Fenoloftaleina, roztwór 1%(m/m) w alkoholu etylowym 96%(V/V).

f) Fosforan jednopotasowy (wg Soerensena), roztwór wzorcowy o $c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0,0500 \text{ mol/l}$, przygotowany przez rozpuszczenie 1,7011 g fosforanu jednopotasowego w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 250 ml i dopełnienie wodą do kreski.

g) Tymoloftaleksone.

h) Wersenian dwusodowy, $\text{Na}_2(\text{EDTA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, roztwór o $c[\text{Na}_2(\text{EDTA})] = 0,05 \text{ mol/l}$.

3.4. Mianowanie roztworu chlorku magnezowego. Do zlewki pojemności 250 ml odmierzyć biuretą 25,0 ml roztworu wzorcowego fosforanu jednopotasowego wg (3,3f), dodać 10 ml wody, 10 ml buforu amonowego, 35 ml alkoholu etylowego (metylowego lub acetonu), 2–3 krople roztworu fenoloftaleiny i szczyptę tymoloftaleksonu. Do roztworu przy ciągłym mieszaniu na mieszadle magnetycznym dodać z biurety połowę ilości chlorku magnezowego potrzebnego do całkowitego wytrącenia fosforanów ($12 \div 13 \text{ ml}$) i dalej mieszać około 5 min. Zabarwienie roztworu zmienia się z niebieskiego na różowe. Następnie dodać szczyptę tymoloftaleksonu i domiareczkować roztwór małymi porcjami chlorku magnezowego do uzyskania niebieskiego zabarwienia, nie znikającego w ciągu 1 min. Równolegle należy wykonać co najmniej 3 miareczkowania wzorcowego roztworu.

Stężenie mianowanego roztworu chlorku magnezowego $c(\text{MgCl}_2)$ obliczyć w molach na litr wg wzoru

$$c(\text{MgCl}_2) = 0,0500 \cdot \frac{25}{V} = \frac{1,25}{V} \quad (2)$$

w którym:

V — objętość roztworu chlorku magnezowego zużytego do miareczkowania, ml,

0,0500 — stężenie molowe roztworu wzorcowego fosforanu jednopotasowego, mol/l.

3.5. Wykonanie oznaczania. Do zlewki pojemności 400 ml odważyć z dokładnością do 0,0002 g ilość badanego produktu wg tabl. 2.

Tablica 2

Produkt	Odważka, g
Fosforan jednosodowy	2,0
Fosforan dwusodowy	4,0
Fosforan trójsodowy	4,0
Fosforan jednoamonowy	1,5
Fosforan dwuamonowy	1,5
Pirofosforan dwusodowy	1,5
Pirofosforan czterosodowy	1,5
Trójpolifosforan sodowy	1,5

Próbkę rozpuścić w 50 ml wody. W przypadku pirofosforanu oraz trójpolifosforanu do roztworu dodać 20 ml kwasu solnego i ogrzewać w temperaturze wrzenia pod szkiełkiem zegarkowym w ciągu 20 min, a następnie roztwór ostudzić. Roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 ml, uzupełnić wodą do kreski w temperaturze 20°C i wymieszać. Do zlewki pojemności 250 ml dopipetować 25,0 ml tego roztworu, dodać 5 ml roztworu wersenianu dwusodowego, 10 ml buforu amonowego, szczyptę tymoloftaleksonu i nadmiar wersenianu odmiareczkować roztworem chlorku magnezowego do zmiany zabarwienia z szaroniebieskiego do wyraźnie niebieskiego (miareczkowanie I). Następnie dodać 35 ml alkoholu etylowego (metylowego lub acetonu), 2–3 krople fenoloftaleiny. Przy ciągłym mieszaniu na mieszadle magnetycznym odmierzyć z biurety $12 \div 13 \text{ ml}$ roztworu chlorku magnezowego. Mieszać roztwór jeszcze przez 5 min. Zabarwienie roztworu zmienia się z niebieskiego na różowe. Następnie dodać szczyptę tymoloftaleksonu

i domiareczkować badany roztwór chlorkiem magnezowym dodając go małymi porcjami. Pod koniec miareczkowania roztwór chlorku magnezowego dodawać kroplami do uzyskania niebieskiego zabarwienia, nie znikającego w ciągu 1 min (miareczkowanie II).

Ogólną zawartość P_2O_5 (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{V \cdot 0,003549 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} = \frac{V \cdot 3,549}{m} \quad (3)$$

w którym:

V — objętość roztworu chlorku magnezowego odpowiadająca $c(MgCl_2) = 0,0500$ mol/l zużytego do miareczkowania II, ml,

m — masa odważki próbki, g,

0,003549 — ilość P_2O_5 odpowiadająca 1 ml roztworu chlorku magnezowego o $c(MgCl_2) = 0,0500$ mol/l, g.

3.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,5% wyniku niższego.

4. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI PIROFOSFORANU SODOWEGO¹⁾

4.1. Zasada metody. Metoda polega na przeprowadzeniu pirofosforanu sodowego w pirofosforan cynkowy w środowisku kwaśnym działaniem siarczanu cynkowego. Wydzielony kwas siarkowy odmiareczkuje się potencjometrycznie mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego.

4.2. Aparatura

a) Mieszadło magnetyczne.

b) Pehametr wyposażony w elektrodę szklaną i kalomelową.

4.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny, roztwór o $c(HCl) = 1$ mol/l.

b) Siarczan cynkowy, roztwór 7%(m/m), otrzymany przez rozpuszczenie 125 g siarczanu cynkowego $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ w 875 ml wody. Przy użyciu pehametru ustalić pH = 3,80, dodając kroplami roztwór wodorotlenku sodowego o $c(NaOH) = 0,1$ mol/l albo roztwór kwasu siarkowego o $c(1/2 H_2SO_4) = 0,1$ mol/l.

c) Wodorotlenek sodowy, roztwór o $c(NaOH) = 0,1$ mol/l, przygotowany i mianowany wg PN-81/C-04530/01 p. 2.2.

4.4. Wykonanie oznaczania. Około 0,4 g próbki pirofosforanu sodowego odważyć z dokładnością do 0,0002 g, rozpuścić w 100 ml wody w zlewce pojemności 250 ml. Do roztworu dodawać powoli, mieszając na mieszadło magnetyczne, roztwór kwasu solnego do uzyskania pH = 3,80 (kontrola pH za pomocą pehametru). W czasie miareczkowania należy utrzymywać temperaturę roztworu równą $25 \pm 1^\circ C$. Następnie dodać 50 ml roztworu siarczanu cynkowego o tempe-

raturze $25 \pm 1^\circ C$ i mieszać około 2 min. Roztwór miareczkować w następujący sposób: dodawać z biurety po kropli, bardzo powoli, roztwór wodorotlenku sodowego i mieszać roztwór na mieszadło magnetyczne do uzyskania pH = 3,6. W momencie osiągnięcia tego pH wstrzymać miareczkowanie, a roztwór mieszać jeszcze w ciągu 2 min. Następnie dalej miareczkować do uzyskania pH = 3,80, dodając wodorotlenek sodowy kroplami i odczekując co najmniej 30 s po dodaniu każdej kropli.

Zawartość pirofosforanu dwusodowego $Na_2H_2P_2O_7$ (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{V \cdot 0,011097 \cdot 100}{m} = \frac{V \cdot 1,1097}{m} \quad (4)$$

Zawartość pirofosforanu czterosodowego $Na_4P_2O_7$ (X_3) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{V \cdot 0,013295 \cdot 100}{m} = \frac{V \cdot 1,3295}{m} \quad (5)$$

w których:

V — objętość roztworu wodorotlenku sodowego, odpowiadająca $c(NaOH) = 0,1000$ mol/l, zużytego do miareczkowania, ml,

m — masa odważki próbki, g,

0,011097 — ilość pirofosforanu dwusodowego odpowiadająca 1 ml roztworu wodorotlenku sodowego o $c(NaOH) = 0,1000$ mol/l, g,

0,013295 — ilość pirofosforanu czterosodowego odpowiadająca 1 ml roztworu wodorotlenku sodowego o $c(NaOH) = 0,1000$ mol/l, g.

4.5. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,5% wyniku niższego.

5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI TRÓJPOLIFOSFORANU SODOWEGO

5.1. Zasada metody. Metoda polega na wytrącaniu trójpolifosforanu trój(etylenodwuamino)kobaltowego i wagowym oznaczaniu otrzymanego osadu.

Ze względu na możliwość hydrolyzy oznaczanie należy wykonywać bezpośrednio po rozpuszczeniu próbki.

5.2. Aparatura

a) Tygiel szklany ze spiekami o średnicy porów $5 \div 15 \mu m$ (G4), wysuszony w temperaturze $110 \pm 2^\circ C$ do stałej masy i zważony z dokładnością do 0,0002 g.

b) Mieszadło magnetyczne.

c) Pehametr wyposażony w elektrodę szklaną i kalomelową.

5.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny, roztwór (1+1).

b) Chlorek trój(etylenodwuamino)kobaltowy, $Co(NH_2-C_2H_4-NH_2)_3Cl_3 \cdot 3H_2O$, w skrócie $Co(En)_3Cl_3 \cdot 3H_2O$, roztwór przygotowany w następujący sposób: 60 g chlorku trój(etylenodwuamino)kobaltowego roz-

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 5.

puścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 1 l, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

5.4. Wykonanie oznaczania. Do zlewki pojemności 150 ml odważyć z dokładnością do 0,0002 g około 2 g próbki trójpolifosforanu sodowego, rozpuścić w 40 ml wody mieszając przy tym na mieszadłe magnetycznym. Roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, dopełnić wodą do kreski, dobrze wymieszać i jeżeli trzeba, przesączyć przez suchy twardy sączek do suchego naczynia odrzucając pierwszą porcję przesączu. Odmierzyć pipetą 50,0 ml otrzymanego roztworu do zlewki pojemności 150 ml. Dodać roztworu kwasu solnego do uzyskania pH = 2,5 mierząc pH na pehametrze. Zlewkę z roztworem umieścić na mieszadłe magnetycznym i z biurety dodawać kroplami 12 ml roztworu chlorku trój(etylenodwuamino)kobaltowego. Po dodaniu tej ilości odczynnika roztwór mieszać jeszcze w ciągu 15 min. Wytrącony osad przesączyć przez tygiel ze spiekim szklanym. Osad przemyć trzy razy wodą zakwaszoną kwasem solnym bio-

rać 5 ÷ 10 ml tej wody do jednego przemycia. Osad suszyć w temperaturze $110 \pm 2^\circ\text{C}$ do stałej masy i zważyć z dokładnością do 0,0002 g.

Zawartość trójpolifosforanu sodowego $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ (X_4) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{m_1 \cdot 0,69383 \cdot 200 \cdot 100}{m \cdot 50} = \frac{m_1 \cdot 277,53}{m} \quad (6)$$

w którym:

m_1 — masa wsuszonego osadu $\text{Co}(\text{En})_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, g,

m — masa odważki próbki, g,

0,69383 — mnożnik przeliczeniowy $\text{Co}(\text{En})_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$.

5.5. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,5% wyniku niższego.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-82/6016-42/02

a) do oznaczania ogólnej zawartości P_2O_5 wprowadzono metodę wagową chinolinowo-molibdenową, którą należy stosować w analizach rozjemczych,

b) zakres stosowania metod oznaczania ogólnej zawartości P_2O_5 rozszerzono o pirofosforan czterosodowy.

3. Normy związane

PN-81/C-04530/01 Analiza chemiczna. Przygotowanie titrantów (roztworów mianowanych). Roztwory stosowane w miareczkowaniach kwas-zasada (alkacymetrycznych)

4. Normy międzynarodowe i zagraniczne

ISO 2999-1974 Sodium pyrophosphate for industrial use. Estimation of pyrophosphate content-Potentiometric method

ISO 3000-1974 Sodium tripolyphosphate for industrial use. Estimation of tripolyphosphate content. Tris (ethylenediamine) cobalt (III) chloride gravimetric method

ISO 3357-1975 Sodium tripolyphosphate and sodium pyrophosphate for industrial use. Determination of total phosphorus (V) oxide content. Quinoline phosphomolybdate gravimetric method

RWPG CT СЭВ 1421-87 Неорганические соединения фосфора. Ме-

тод определения содержания пентанатрийтрифосфата

СТ СЭВ 1937-79 Фосфор и неорганические соединения фосфора. Метод определения содержания общего P_2O_5

Bulgaria БДС 15053-80 Фосфор и неорганични фосфорни съединения. Метод за определяне съдържанието на натриев триполифосфат

БДС 15545-82 Фосфор и неорганични фосфорни съединения. Метод за определяне съдържанието на общ P_2O_5

CSRF ČSN 65 1064 (1980) Fosfor a anorganické zlúčeniny fosforu. Stanovenie obsahu trifosforečnanu pentasodného

ČSN 65 1069 (1981) Fosfor a anorganické zlúčeniny fosforu. Stanovenie obsahu celkového P_2O_5

NRD TGL 20871/32 (1980) Grundchemikalien, Prüfung von Phosphor und anorganischen Phosphorverbindungen. Gravimetrische Bestimmung des Gehaltes an Pentanatriumtriphosphat

Węgry MSZ KGST 1421-78 A foszfor szervetlen vegyuletei pentanatrium — Trifoszfát tartalmának meghatározása

5. Zgodność z normami międzynarodowymi

a) metoda oznaczania wg rozdz. 2 zgodna z ISO 3357-1975.

b) metoda oznaczania wg rozdz. 4 zgodna z ISO 2999-1974.

6. Autorzy projektu normy — mgr inż. Anna Milińska i dr inż. Jerzy Gawłowski — Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice.