

N O R M A B R A N Ż O W A

BN-86

6710-03/26

MATERIAŁY
BUDOWLANE

Skalne surowce mineralne

Metody badań

Oznaczanie zawartości
tlenku żelazowego (Fe_2O_3)

Grupa katalogowa 0710

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot arkusza normy. Przedmiotem niniejszego arkusza normy jest oznaczanie zawartości tlenku żelazowego (Fe_2O_3).

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

Przy zawartości tlenku żelazowego (Fe_2O_3):

— $0,005 \div 0,2\%(m/m)$ należy stosować metodę fotometryczną z *o*-fenantroliną wg 2.1,

— $0,2 \div 2,0\%(m/m)$ można stosować metody fotometryczne: z *o*-fenantroliną wg 2.1 lub z kwasem sulfosalicylowym wg 2.2,

— $2,0 \div 5,0\%(m/m)$ można stosować metodę fotometryczną z kwasem sulfosalicylowym wg 2.2 lub metodę kompleksometryczną (miareczkową) wg 2.3,

— powyżej $5,0\%(m/m)$ należy stosować metodę kompleksometryczną wg 2.3.

2. METODY BADAŃ

2.1. Metoda fotometryczna z *o*-fenantroliną

2.1.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na pomiarze absorpcji promieniowania o długości fali $\lambda = 510$ nm przez pomarańczowy kompleks żelaza dwuwartościowego z *o*-fenantroliną w środowisku kwasu solnego przy pH = 4.

2.1.2. Przyrządy

a) Spektrofotometr lub fotokolorymetr z pełnym wyposażeniem (filtr żółtozielony).

b) Piec elektryczny umożliwiający utrzymanie temperatury $1000 \pm 50^\circ\text{C}$.

c) Suszarka elektryczna umożliwiająca utrzymanie temperatury $105 \div 110^\circ\text{C}$.

d) Waga analityczna o dokładności ważenia do 0,0002 g.

e) Tygle platynowe lub teflonowe o pojemności 30 ml z pokrywkami.

f) Szczypce metalowe z platynowymi nasadkami.

2.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy, roztwór 1+1.

b) Kwas fluorowodorowy $40\%(m/m)$.

c) Kwas solny (1,18), roztwór $10\%(m/m)$, 1+9.

d) Węglan sodowy bezwodny.

e) Pirosiarczan potasowy.

f) Cytrynian sodowy, roztwór $10\%(m/m)$.

g) Chlórowodorek hydroksyloaminy, roztwór $10\%(m/m)$, przygotowany świeżo przed każdą serią pomiarów.

h) O-fenantrolina roztwór $0,5\%(m/m)$ w kwasie solnym o stężeniu molowym $c(\text{HCl}) = 0,1$ mol/l.

i) Wzorcowe roztwory tlenku żelazowego.

Roztwór wzorcowy podstawowy zawierający w 1 ml 0,1 mg Fe_2O_3 . Odważyć 0,4910 g niezawodnej soli Mohr'a $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, rozpuścić w wodzie, zakwasić 10 ml kwasu solnego (1,18) i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, uzupełnić do kreski wodą, wymieszać.

Roztwór wzorcowy roboczy zawierający w 1 ml 0,01 mg Fe_2O_3 . Odmierzyć 20 ml roztworu wzorcowego podstawowego do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, dolać 10 ml $10\%(m/m)$ roztworu kwasu solnego, dopełnić do kreski wodą, wymieszać.

j) Papierek wskaźnikowy, uniwersalny do oznaczania pH.

2.1.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 8 kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć z biurety odpowiednie ilości roztworu wzorcowego roboczego tak, aby najmniejsze stężenie w kolbie wynosiło 0,005 mg Fe_2O_3 , a największe 0,5 mg Fe_2O_3 w 100 ml. Do każdej kolby należy dodać po 5 ml roztworu chlórowodorku hydroksyloaminy, dokładnie wymieszać i po upływie 2 min dodać po 5 ml roztworu *o*-fenantroliny oraz cytrynianu sodowego do uzyskania pH około 4 (sprawdzić papierkiem wskaźnikowym). Uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Mierzyć absorpcję po upływie 1 h przy długości fali $\lambda = 510$ nm jako odnośnik stosując ślepą próbę. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

2.1.5. Przygotowanie tygli platynowych do badań. Do tygla platynowego, w którym ma być roztworzona próbka, szczególnie o małej zawartości żelaza, wsypać około 2 g utartego pirosiarcznanu potasowego, stopić go nad utleniającym stożkiem płomienia palnika i przez

Zgłoszona przez Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Kruszyw Budowlanych

Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Techniki Budowlanej dnia 9 września 1986 r.

jako norma obowiązująca od dnia 1 kwietnia 1987 r.

(Dz. Norm. i Miar nr 15/1986 poz. 30)

3 ÷ 4 min rozprowadzić stop po całej wewnętrznej powierzchni tygla przy jednoczesnym podgrzewaniu. Ostudzić, stop wyługować wodą i odrzucić, a tygiel wygotować w roztworze kwasu solnego 1+1 przez 5 ÷ 10 min. Opłukać dokładnie i wysuszyć. Zaleca się stosowanie oddzielnych tygli platynowych do oznaczania krzemionki i do roztopiania próbek do oznaczania żelaza. W przypadku używania tych samych tygli platynowych do oznaczania krzemionki i żelaza, po każdorazowym oznaczaniu SiO_2 czyszczenie z piro-siarczanem potasowym należy powtórzyć dwukrotnie.

2.1.6. Wykonanie oznaczania. W tyglu platynowym oczyszczonym wg 2.1.5 odważyć 1 g próbki analitycznej przygotowanej wg BN-86/6710-03/02, wysuszyć do stałej masy wg PN-81/C-01055. Tygiel umieścić w piecu o temperaturze nie wyższej od 400°C , stopniowo podwyższać temperaturę do 1000°C i prażyć przez 1 h. Po ostudzeniu zwilżyć próbkę 5 kroplami kwasu siarkowego, dodać 20 ml kwasu fluorowodorowego i ogrzewać pod pokrywką platynową na łaźni wodnej w ciągu 1 h. Po tym czasie w przypadku niecałkowitego rozkładu próbki, dodać jeszcze 10 ml kwasu fluorowodorowego i ogrzewać na łaźni piaskowej dalsze 0,5 h. Następnie zdjąć pokrywkę, odparować do pojawienia się obfitych białych dymów SO_3 , dodać 10 ml 10%(m/m) roztworu kwasu solnego, ogrzać zawartość tygla pod pokrywką platynową do wrzenia i po ostudzeniu przesączyć roztwór przez sączek średni zbierając przesącz do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, przemywając sączek ciepłą wodą. Sączek wraz z pozostałością umieścić w tym samym tyglu, wysuszyć, spopielić i pozostałość stopić z 0,5 g piro-siarczany potasowego. Stop rozpuścić dodając 5 ml wody i 5 ml kwasu solnego (1,18) na gorąco. W przypadku gdy w roztworze po rozpuszczeniu pozostałości występują minerały ciemne, roztwór należy przesączyć przez mały gęsty sączek, sączek przemyć gorącym roztworem kwasu solnego 1+9 i wodą, spopielić i pozostałość stopić z 0,5 g węgla sodowego. Stop rozpuścić w roztworze kwasu solnego i dołączyć do poprzedniego roztworu pozostającego w kolbie. Otrzymany po rozpuszczeniu stopu roztwór dołączyć do kolbki zawierającej przesącz po rozkładzie próbki, uzupełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Równolegle wykonać ślepa próbę, która zawiera wszystkie odczynniki i roztwory, z wyjątkiem badanej próbki oraz obejmuje wszystkie czynności związane z roztopianiem próbki i z przygotowaniem roztworu do oznaczania fotometrycznego.

Do kolby pomiarowej pojemności 100 ml pobrać 5 ÷ 50 ml przygotowanego roztworu, dodać 5 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i dalej postępować wg 2.1.4. Jako odnośnik przy pomiarze absorpcji stosować ślepa próbę.

2.1.7. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku żelazowego (X) obliczyć w procentach (m/m) wg wzoru

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

m — masa próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g, wg 2.1.6,

m_1 — masa Fe_2O_3 odczytana z krzywej wzorcowej, g.

2.1.8. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać przy zawartości tlenku żelazowego:

do 0,10%(m/m) — 0,003%(m/m),

0,10% do 0,20%(m/m) — 0,005%(m/m),

0,20% do 2,0%(m/m) — 0,01%(m/m).

2.2. Metoda fotometryczna z kwasem sulfosalicylowym

2.2.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na pomiarze absorpcji promieniowania o długości fali $\lambda = 425 \text{ nm}$ przez żółty kompleks żelaza z kwasem sulfosalicylowym.

2.2.2. Przyrządy

a) Spektrofotometr lub fotokolorymetr z pełnym wyposażeniem (filtr fioletowoniebieski).

b) Pozostałe przyrządy — wg 2.1.2.

2.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy, roztwór 1+1.

b) Kwas fluorowodorowy 40%(m/m).

c) Kwas solny (1,18) i roztwory: 1+1, 1+9.

d) Kwas azotowy (1,42).

e) Węglan sodowy bezwodny.

f) Piro-siarczan potasowy.

g) Kwas sulfosalicylowy, roztwór 25%(m/m).

h) Amoniak, roztwór 1+1.

i) Roztwór wzorcowy tlenku żelazowego zawierający w 1 ml 0,1 mg Fe_2O_3 .

Odważyć 0,4910 g niezwiędzłej soli Mohr'a $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rozpuścić w wodzie, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, zakwasić 10 ml kwasu solnego (1,18), uzupełnić do kreski wodą, wymieszać.

2.2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 8 kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć z biurety odpowiednie ilości roztworu wzorcowego tak, aby najmniejsze stężenie w kolbie wynosiło 0,1 mg Fe_2O_3 , a największe 1,5 mg Fe_2O_3 w 100 ml. Dodać po 5 ml roztworu kwasu sulfosalicylowego i kroplami roztwór amoniaku do zmiany zabarwienia na żółte i dodatkowo 5 ml. Dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Mierzyć absorpcję przy długości fali $\lambda = 425 \text{ nm}$ jako odnośnik stosując ślepa próbę. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

2.2.5. Wykonanie oznaczania. W tyglu platynowym, uprzednio oczyszczonym wg 2.1.5 odważyć 1 g próbki analitycznej przygotowanej wg BN-86/6710-03/02 i wysuszyć do stałej masy wg PN-81/C-01055. Wyprażyć próbkę w warunkach utleniających w temperaturze 1000°C w ciągu 1 h. Wyprażoną próbkę należy wymieszać z 6 g węgla sodowego. Nakryć tygiel pokrywką platynową i ogrzewać w piecu lub nad palnikiem do całkowitego stopienia próbki. Tygiel oziębić, włożyć wraz z pokrywką do parowniczkę szklanej lub porcelanowej pojemności 300 ml, dodać porcjami 50 ml wody, przykryć parowniczkę szkiełkiem zegarkowym i dodać 50 ml kwasu solnego 1+1. Ogrzewać na płytce

grzejnej dopóki zawartość tygla nie rozpuści się całkowicie. Po rozpuszczeniu się stopu zdjąć szkiełko zegarkowe, opłukać je nad parownicą wodą, tygiel i pokrywkę przemyć również starannie wodą.

Zawartość parowniczkę odparować do sucha na łaźni wodnej. Pręcikiem szklanym rozgnieść utworzone grudki, po czym wstawić parownicę do suszarki o temperaturze $105 \div 110^{\circ}\text{C}$. Po ostudzeniu zawartość parownicy zwilżyć 20 ml kwasu solnego (1,18), ogrzać do 50°C , pozostawić na 10 min, dodać 100 ml gorącej wody, wymieszać i po odpadnięciu osadu przesączyć przez gęsty sączek. Osad na sączku przemyć $2 \div 3$ razy gorącym roztworem kwasu solnego 1+9, a następnie gorącą wodą do zaniku reakcji na jony chlorkowe. Przesączyć przenieść do tej samej parownicy, odparować do sucha na łaźni wodnej i pozostawić w suszarce o temperaturze $105 \div 110^{\circ}\text{C}$ na 1 h. Po ostudzeniu pozostałość zawierającą wydzieloną dodatkowo niewielką ilość krzemionki zwilżyć 10 ml kwasu solnego (1,18) i po 10 min dodać kilka kropli kwasu azotowego oraz 40 ml gorącej wody. Przesączyć przez mały gęsty sączek, zbierając przesącz w kolbie pomiarowej pojemności 500 ml. Sączek przemyć najpierw gorącym roztworem kwasu solnego 1+9, a następnie gorącą wodą. Oba sączki z osadami krzemionki umieścić w tyglu platynowym, w którym stapiano próbkę, wysuszyć, spopielić i całość wyprażyć w piecu w temperaturze 1000°C . Wyprażony osad w tyglu zwilżyć kilkoma kroplami kwasu siarkowego, dodać około 10 ml kwasu fluorowodorowego i odparować początkowo na łaźni wodnej, a po rozpuszczeniu się krzemionki, na łaźni piaskowej 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 i otrzymany roztwór dołączyć do przesączu w kolbie pomiarowej, uzupełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Do kolby pomiarowej pojemności 100 ml odmierzyć $15 \div 20$ ml powyższego roztworu tak, aby zawartość tlenu żelazowego wynosiła nie mniej niż 0,1 mg, dodać 5 ml roztworu kwasu sulfosalicylowego i dalej postępować jak w 2.2.4. Równolegle wykonać ślepą próbę, która zawiera wszystkie odczynniki i roztwory, z wyjątkiem badanej próbki oraz obejmuje wszystkie czynności związane z roztwarzaniem próbki, jak i z przygotowaniem roztworu barwnego do oznaczania fotometrycznego i stosować ją przy pomiarze absorpcji. Do oznaczania tlenu żelazowego można wykorzystać również roztwór otrzymany po oddzieleniu krzemionki wg BN-86/6710-03/24 lub roztwór po rozłożeniu próbki wg 2.1.6.

2.2.6. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu żelazowego (X) obliczyć w procentach (m/m) wg wzoru

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

m — masa próbki odpowiadająca odebranej do oznaczania części roztworu, g, wg 2.2.5,

m_1 — masa Fe_2O_3 odczytana z krzywej wzorcowej, g.

2.2.7. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać:

— przy zawartości tlenu żelazowego do 0,50%(m/m) — 0,01%(m/m),

— przy zawartości tlenu żelazowego od 0,50 do 1,00%(m/m) — 0,02%(m/m),

— przy zawartości tlenu żelazowego od 1,0 do 2,0%(m/m) — 0,03%(m/m).

2.3. Metoda kompleksometryczna

2.3.1. Zasada oznaczania. Miareczkowanie jonów żelazowych roztworem EDTA przy pH 2 wobec kwasu salicylowego jako wskaźnika.

2.3.2. Przyrządy — wg 2.1.2b) ÷ f).

2.3.3. Odczynniki i roztwory

a) ÷ f) — wg 2.2.3.

g) Amoniak, roztwór 1+1.

h) Kwas salicylowy, 5%(m/v) roztwór alkoholowy.

i) Nadsiarczan amonowy.

j) Papierek wskaźnikowy, uniwersalny do oznaczania pH.

k) Roztwór wzorcowy tlenu żelazowego zawierający w 1 ml 1,0 mg Fe_2O_3 .

Odważyć 0,982 g zwietrzałej soli Mohr'a $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rozpuścić w wodzie i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 200 ml: zakwasić 5 ml kwasu solnego (1,18), dodać kilka kropli kwasu azotowego i uzupełnić wodą do kreski, wymieszać.

l) Wersanian dwusodowy (EDTA). Roztwór o stężeniu c ($\text{EDTA} = 0,025$ (mol/l)). 9,303 g wersenianu dwusodowego dwuwodnego, wysuszonego w temperaturze 80°C do stałej masy wg PN-81/C-01055, rozpuścić w wodzie, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 l, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Miano roztworu wyznaczyć przy użyciu wzorcowego roztworu tlenu żelazowego. W tym celu do kolby stożkowej pojemności 500 ml odmierzyć 25 ml roztworu wzorcowego tlenu żelazowego, rozcieńczyć wodą do około 200 ml, dodać 1 ml roztworu kwasu salicylowego i kroplami dodawać roztwór amoniaku 1+1 do pojawienia się słabego zabarwienia fioletowego i dalej postępować do uzyskania pH 2 (wobec papierka uniwersalnego); roztwór ogrzać do temperatury 40°C i zmiareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany fioletowej na czysto żółtą. Pod koniec miareczkować bardzo powoli odczekując około 15 s po dodaniu każdej kropli roztworu. Miano roztworu EDTA (K), wyrażone w g Fe_2O_3 na 1 ml roztworu obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{25 \cdot 0,001}{V} \quad (3)$$

w którym:

25 — objętość roztworu wzorcowego tlenu żelazowego, ml,

0,001 — zawartość tlenu żelazowego w 1 ml roztworu wzorcowego, g,

V — objętość roztworu EDTA zużytego do miareczkowania, ml.

2.3.4. Wykonanie oznaczania. Próbkę przeprowadzić do roztworu wg 2.2.5. Następnie do kolby stożkowej pojemności 500 ml odmierzyć 50 ml roztworu, dodać kilka kryształków nadsiarczany amonowego, rozcieńczyć wodą do około 200 ml, dodać 1 ml roztworu kwasu salicylowego i dalej postępować wg 4.3.1. Do oznaczania tlenku żelazowego można wykorzystać również roztwór otrzymany po oddzieleniu krzemionki wg BN-86/6710-03/24 lub roztwór uzyskany wg 2.1.6.

2.3.5. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku żelazowego (X) obliczyć w procentach (m/m) wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 100}{m} \quad (4)$$

w którym:

- V — objętość zużytego roztworu EDTA, ml,
- K — miano roztworu EDTA, wyrażone w Fe_2O_3 na 1 ml roztworu,
- m — masa próbki odpowiadająca odebranej części roztworu, g

2.3.6. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać — przy zawartości tlenku żelazowego:

- do $2\%(m/m)$ — $0,10\%(m/m)$,
- powyżej 2 do $5\%(m/m)$ — $0,20\%(m/m)$,
- powyżej $5\%(m/m)$ — $0,30\%(m/m)$.

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-86/6710-03/04 Skalne surowce mineralne. Metody badań. Oznaczanie zawartości krzemionki (SiO_2)

3. Autor projektu normy — inż. Zyta Charkiewicz, COBR PKB.