



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران
۲۲۶۷۵
چاپ اول
۱۳۹۸

INSO
22675
1st Edition
2019

Modification of
ASTM C169:
2016

شیشه‌های سودالایم و بوروسیلیکاتی -
آنالیز شیمیایی - روش‌های آزمون

**Soda-Lime and Borosilicate Glass -
Chemical Analysis - Test Methods**

ICS: 81.040.10

استاندارد ملی ایران شماره ۲۲۶۷۵ (چاپ اول) : سال ۱۳۹۸

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۱۰۳ و ۸۸۸۸۷۰۸۰

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.gov.ir

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No. 2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.gov.ir

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

-
- 1- International Organization for Standardization
 - 2- International Electrotechnical Commission
 - 3- International Organization for Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)
 - 4- Contact point
 - 5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«شیشه‌های سودالایم و بوروسیلیکاتی - آنالیز شیمیایی - روش‌های آزمون»

رئیس:

عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی
واحد تهران شمال

کارگر راضی، مریم
(فوق دکتری مواد معدنی - گرایش شیشه)

دبیر:

پژوهشگاه استاندارد ایران

سامانیان، حمید
(کارشناسی ارشد مهندسی مواد - سرامیک)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

شرکت تولیدی بلور شیشه کاوه
اداره کل استاندارد استان سیستان و بلوچستان

ابراهیمی، سید مهدی
(کارشناسی مهندسی مواد - سرامیک)

آزمایشگاه همکار پارس لیان اروند

حسین زاده، فرشته
(کارشناسی مهندسی شیمی)

آزمایشگاه همکار تسنیم بنای پارس

شکری، سیما
(کارشناسی شیمی کاربردی)

شرکت تولیدی مهفام جام کاشان

صابری، علی
(کارشناسی مهندسی شیمی)

آزمایشگاه آسان شیمی خوارزمی

صادقی، آرمین
(کارشناسی ارشد ژئوتکنیک)

عضو هیات علمی پژوهشگاه مواد و انرژی

صداقت آهنگری حسین زاده، علی
(دکتری مهندسی مواد - سرامیک)

آزمایشگاه شیمی آزمای حیان گمرک تهران

عالیشاه، مهدیه
(کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)

آزمایشگاه همکار پارس لیان اروند

عباسی اصل حیزانی، آسیه
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

سازمان ملی استاندارد ایران

عباسی رزگله، محمد حسین
(کارشناسی مهندسی مواد - سرامیک)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

گروه صنعتی شیشه کاوه	علیخانی، زهرا (کارشناسی مهندسی شیمی)
شرکت تولیدی بلور و شیشه اصفهان	عمرانی، علی (کارشناسی مهندسی صنایع)
پژوهشگاه استاندارد ایران	قشقایی، محمد مهدی (کارشناسی ارشد مهندسی معدن)
پژوهشگاه استاندارد ایران	قهری، هما (کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)
سازمان ملی استاندارد ایران	مجتبوی، علیرضا (کارشناسی مهندسی مواد - سرامیک)
آزمایشگاه همکار گروه صنعتی شیشه کاوه	ملایی، آزاده (کارشناسی مهندسی شیمی)
شرکت تولیدی شیشه مطروف یزد	منکچیان، هوتن (کارشناسی ارشد مهندسی صنایع)
عضو هیات علمی پژوهشگاه استاندارد	مهدی خانی، بهزاد (دکترای مهندسی مواد - سرامیک)
پژوهشگاه استاندارد ایران	مهر اکبری، مرتضی (کارشناسی شیمی)
شرکت صنایع چینی زرین ایران	مهرپرور، محسن (کارشناسی مهندسی مواد - سرامیک)

ویراستار:

پژوهشگاه استاندارد ایران	قشقایی، محمد مهدی (کارشناسی ارشد مهندسی معدن)
--------------------------	--------------------------------------------------

پیش‌گفتار

استاندارد «شیشه‌های سودالایم و بوروسیلیکاتی - آنالیز شیمیایی - روش‌های آزمون» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی/منطقه‌ای به‌عنوان استاندارد ملی ایران به روش اشاره شده در مورد پ، بند ۷، استاندارد ملی ایران شماره ۵ تهیه و تدوین شده، در سیصد و چهل و دومین اجلاس کمیته ملی استاندارد معدن و مواد معدنی مورخ ۱۳۹۸/۶/۴ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به‌عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران - ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استانداردها ارائه شود، در هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط، مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی/منطقه‌ای زیر به روش «ترجمه تغییر یافته» تهیه و تدوین شده و شامل ترجمه تخصصی کامل متن آن به زبان فارسی همراه با اعمال تغییرات با توجه به مقتضیات کشور است:

ASTM, C169-16:2016, Standard Test Methods for Chemical Analysis of Soda-Lime and Borosilicate Glass

شیشه‌های سودالایم و بوروسیلیکاتی - آنالیز شیمیایی - روش‌های آزمون

هشدار - در این استاندارد تمام موارد ایمنی و بهداشتی درج نشده است. در صورت مواجهه با چنین مواردی، مسئولیت برقراری شرایط بهداشت و ایمنی مناسب و اجرای آن برعهده کاربر این استاندارد است.

۱ هدف

۱-۱ هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روش‌های آزمون کمی شیمیایی شیشه‌های سودالایم و بوروسیلیکات ترکیبی با دو روش مرجع و متداول (عمومی) است. این امر برای تشکیل دهنده‌های معمولی موجود در شیشه‌هایی از انواع زیر صورت می‌گیرد:

(۱) شیشه سیلیکات سودالایم؛

(۲) شیشه آپال فلوئورید سودالایم و

(۳) شیشه بوروسیلیکات.

اکسیدهای متداول زیر، هنگامی که غلظت‌های آن‌ها بیشتر از میزان اشاره زیر باشند، با برخی از روش‌های اندازه‌گیری این استاندارد تداخل ایجاد می‌کنند:

۲٪ باریم اکسید (BaO)؛

۰٫۳٪ فسفر پنتاکسید (P₂O₅)؛

۰٫۰۵٪ روی اکسید (ZnO)؛

۰٫۰۵٪ آنتیموان اکسید (Sb₂O₃) و

۰٫۰۵٪ سرب اکسید (PbO).

۲-۱ روش‌های تجزیه‌ای

روش‌های تجزیه‌ای در دو گروه اصلی شامل آزمون‌های مرجع^۱ و آزمون‌های متداول (عمومی)^۲ و به ترتیب جدول ۱ می‌باشند:

جدول ۱- روش‌های تجزیه‌ای مرجع و متداول

بند	تجزیه به روش‌های آزمون مرجع
۱۰	سیلیس
۱۱-۱۵	MgO و CaO, R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ + P ₂ O ₅), BaO
۱۶-۲۲	ZrO ₂ و TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ توسط فتومتری و Al ₂ O ₃ با تیتراسیون کمپلکس‌سنجی
۲۳-۲۵	Cr ₂ O ₃ با روش‌های حجم‌سنجی و فتومتری
۲۶-۲۹	MnO با روش اکسیداسیون پریدات
۳۰-۳۳	Na ₂ O با روش استات اورانیل روی و K ₂ O با روش تترافنیل بورات
۳۴-۳۵	SO ₃ (گوگرد کل)
۳۶-۴۰	As ₂ O ₃ با روش حجم‌سنجی
بند	تجزیه به روش‌های آزمون متداول (عمومی)
۴۲-۴۴	سیلیس با روش آب‌گیری واحد
۴۵-۵۱	MgO و CaO, Al ₂ O ₃ با تیتراسیون کمپلکس‌سنجی و Na ₂ O, BaO و K ₂ O با روش وزن‌سنجی
۵۲-۵۹	MgO و CaO, Al ₂ O ₃ , BaO با جذب اتمی؛ و Na ₂ O و K ₂ O با اسپکترومتری نشری شعله
۶۰	SO ₃ (گوگرد کل)
۶۱-۶۲	B ₂ O ₃
۶۳-۶۶	یون فلئوئورید با جدایش پیروهیدرولیز و سنجش الکتروود یون ویژه
۶۷-۷۰	P ₂ O ₅ با روش مولیبدو-وانادات
۷۱-۷۶	تعیین رنگ‌سنجی آهن فرو با استفاده از فنانترولین ۱/۱۰

۲ مراجع الزامی^۱

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به‌صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند. در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است. استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۴۲: سال ۱۳۹۱، کاغذ صافی مورد استفاده در آزمون‌های شیمیایی-ویژگی‌ها و روش‌های آزمون

2-1 ASTM C146, Test Methods for Chemical Analysis of Glass Sand

2-2 ASTM C225, Test Methods for Resistance of Glass Containers to Chemical Attack

^۱ - توضیحات تکمیلی در خصوص دامنه کاربرد این استاندارد، در بند اهمیت و کاربرد (به بند ۳ مراجعه شود) ارائه شده است.

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۳۴۹: سال ۱۳۹۲، ظروف شیشه‌ای - مقاومت ظروف شیشه‌ای در برابر حمله شیمیایی - روش‌های آزمون، با استفاده از استاندارد ASTM 225: 1985 تدوین شده است.

2-3 ASTM D1193 Specification for Reagent Water

2-4 ASTM E50 Practices for Apparatus, Reagents, and Safety Considerations for Chemical Analysis of Metals, Ores, and Related Materials

2-5 ASTM E60 Practice for Analysis of Metals, Ores, and Related Materials by Spectrophotometry

۳ اهمیت و کاربرد

۳-۱ از این روش‌های آزمون می‌تواند برای اطمینان از انطباق ترکیب شیمیایی شیشه با مشخصات ترکیبی الزامی برای محصول نهایی شیشه‌ای مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۲ این روش‌های آزمون مانع استفاده کاربر از سایر روش‌های که نتایجی را در تغییرات مجاز ارائه می‌دهند نمی‌شود. در هر مورد، کاربر باید روش کار به کار گرفته را با استفاده از مواد مرجع استاندارد که دارای اجزای مشابه با ماده مورد آزمون باشند، تصدیق کند.

۳-۳ مثال‌های نوعی از محصولات ساخته شده با استفاده از شیشه سیلیکات سودالایم عبارتند از ظروف بسته‌بندی، ظروف سفره (پذیرایی) و شیشه تخت.

۳-۴ مثال‌های نوعی از محصولات ساخته شده با استفاده از شیشه بوروسیلیکات عبارتند از ظروف پخت و پز، شیشه‌آلات آزمایشگاهی و فایبرگلاس.

نمونه‌های نوعی محصولات ساخته شده با استفاده از شیشه اپال فلئوریدی عبارتند از ظروف بسته‌بندی، ظروف سفره (پذیرایی) و شیشه‌آلات تزئینی.

۴ خلوص واکنشگرها

۴-۱ به طور کلی واکنشگرهای شیمیایی باید با درجه آزمایشگاهی استفاده شوند. استفاده سایر درجه‌های استفاده شده مشروط به آن که از ابتدا دارای خلوص کافی بوده و منجر به کاهش دقت شوند، امکان‌پذیر است.

واکنشگرها باید با مشخصات استانداردهای ملی ایران، در صورت وجود، انطباق داشته باشد مگر آن که چیز دیگری مشخص شود.

۴-۲ خلوص آب

آب به عنوان واکنشگر آب مقطر معمولی است که با انواع I، II یا III استاندارد ASTM D1193 تعریف می‌شود. مگر آن که چیز دیگری مشخص شود.

۵ غلظت اسیدها و آمونیوم هیدروکسید

۵-۱ در صورتی که اسیدها و آمونیوم هیدروکسید فقط با نام یا فرمول شیمیایی مشخص شوند، واکنشگرهای غلیظ با درصد غلظت‌های مندرج در جدول ۲ مورد نظر هستند.

جدول ۲- درصد واکنشگرها

نوع واکنشگر	%
هیدروکلریک اسید (HCl)	۳۶ تا ۳۸
هیدروفلوئوریک اسید (HF)	۴۸ تا ۵۱
نیتریک اسید (HNO ₃)	۶۹ تا ۷۱
پرکلریک اسید (HClO ₄)	۷۰ تا ۷۲
سولفوریک اسید (H ₂ SO ₄)	۹۵ تا ۹۸
آمونیوم هیدروکسید (NH ₄ OH)	۲۸ تا ۳۰

۵-۲ غلظت‌های اسیدهای رقیق شده و NH₄OH به استثنای هنگامی که استاندارد شده باشند به صورت نسبت مشخص می‌شوند که این نسبت بیانگر عدد حجم‌های معرف تغلیظ شده‌ای است که باید به عدد معینی از حجم آب به صورت زیر افزوده شود:

HCl (۱+۹۹) به معنای افزوده شده یک حجم از HCl تغلیظ شده (تقریباً ۳۷٪) به ۹۹ حجم آب است.

۵-۳ ماهیت جاذب رطوبت رسوب‌های سیلیس، آلومینیوم اکسید و کلسیم اکسید به دست آمده در این استاندارد مستلزم استفاده از خشکانه فعال و تازه تهیه شده است. برای این منظور خشکانه‌ای که دارای جاذب رطوبت مناسب نظیر منیزیم پرکلرات (Mg(ClO₄)₂) و باریم اکسید (BaO) باشد، توصیه می‌شود.

۶ کاغذهای صافی

۶-۱ در تمام روش‌های آزمون این استاندارد، کاغذهای صافی به صورت «درشت»، «متوسط» یا «ریز» و بدون نام بردن از برندها یا سازندگان تعیین می‌شوند. کلیه کاغذهای صافی از نوع بدون خاکستر با دوبار شستشو اسید می‌باشند. کاغذ صافی «درشت» با تخلخل درشت بطور معمول برای صاف کردن آلومینیوم هیدروکسید اشاره دارد. کاغذ صافی «متوسط» برای صاف کردن کلسیم اگزالات به کار می‌رود و کاغذ صافی «ریز» برای باریم سولفات استفاده می‌شود.

(برای اطلاعات بیشتر در خصوص انواع کاغذ صافی به استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۴۲: سال ۱۳۹۱ مراجعه کنید)

۷ فتومترها و روش فتومتری^۱

۷-۱ فتومترها و روش فتومتری توصیف شده در این استاندارد باید با استاندارد ASTM E60 مطابقت داشته باشد.

۷-۲ ملاحظات دستگاهی ارائه شده در روش‌های آزمون استاندارد بین‌المللی ASTM C146 نیز برای این روش‌های آزمون کاربرد دارد.

۸ آماده‌سازی نمونه

۸-۱ نمونه شیشه را در هاون فولادی مطابق با استاندارد ASTM C225 خرد کنید و با الک مش $150 \mu\text{m}$ (شماره ۱۰۰)، به استثنای تعیین آهن اکسید (Fe_2O_3)، الک کنید. بعد از خرد کردن و الک کردن، پودر را بر روی ورقه‌ای از کاغذ قرار دهید و آهنربای کوچکی را از میان آن عبور دهید تا آهن خارجی از آن حذف شود. سپس آن را در محفظه دربسته محکم قرار دهید و در خشکانه نگهداری کنید.

۸-۲ برای تهیه و آماده‌سازی نمونه جهت تعیین آهن اکسید Fe_2O_3 استفاده از هاون آهنی توصیه نمی‌شود. بلکه شیشه باید در هاون عقیق خرد و پس از اطمینان از عدم آلودگی آن، پودر شود.

۸-۳ برای آماده‌سازی نمونه جهت تعیین یون فلئورید به جای الک $150 \mu\text{m}$ (شماره ۱۰۰) باید از الک $75 \mu\text{m}$ (شماره ۲۰۰) استفاده شود.

۸-۴ روش خشک کردن نمونه‌ها در آون در دمای 105°C تا 110°C بعد از آماده‌سازی توصیه نمی‌شود. در این دما به مانند دمای اتاق، شیشه پودر شده می‌تواند CO_2 و آب را جذب کند. نمونه تازه آماده‌شده، اگر حتی در زمان کوتاهی در معرض جو قرار گیرد، افت حرارتی را که از نظر تجزیه‌ای اهمیت داشته باشد به دست نخواهد آورد. برای تعیین افت حرارتی، از زمان‌بندی‌های دمایی مندرج در جدول ۳ استفاده کنید:

جدول ۳- برنامه دمایی برای تعیین افت حرارتی

نوع شیشه	زمان بندی دمایی
شیشه سودالایم	800°C برای ۱h
شیشه آپال فلئوریدی	500°C تا 550°C برای ۱h
شیشه بروسلیکات	800°C برای ۱h

افت حرارتی را در 1g تا 3g نمونه را در بوتله پلاتینی تعیین کنید.

۹ دقت و اریبی

۹-۱ دقت احتمالی نتایج مورد انتظار با استفاده از روش‌های توصیف شده در این روش‌های آزمون در جدول ۴ نشان داده شده است. دقت به صورت خطای مطلق بیان می‌شود و به کمیت ماده تشکیل‌دهنده موجود و نیز روش مورد استفاده بستگی دارد.

جدول ۴- میزان دقت در روش‌های آزمون این استاندارد

دقت احتمالی نتایج ٪/وزنی		
اجزای متشکله	روش تجزیه مرجع	روش تجزیه متداول
سیلیس	±۰٫۱	±۰٫۲۵
BaO	±۰٫۰۲	±۰٫۰۵
Al ₂ O ₃ +P ₂ O ₅	±۰٫۰۵	±۰٫۱۰ (-P ₂ O ₅)
CaO	±۰٫۰۵	±۰٫۱۵
MgO	±۰٫۰۵	±(۰٫۱۰ تا ۰٫۰۲)
Fe ₂ O ₃	±۰٫۰۰۳	--
TiO ₂	±۰٫۰۰۵	--
ZrO ₂	±(۰٫۰۰۵ تا ۰٫۰۰۱)	--
Cr ₂ O ₃ (حجم‌سنجی)	±۰٫۰۰۵	--
Cr ₂ O ₃ (فتمتری)	±(۰٫۰۰۱ تا ۰٫۰۰۰۱)	--
MnO	±(۰٫۰۰۵ تا ۰٫۰۰۱)	--
Na ₂ O	±۰٫۰۵	±۰٫۲۵ (نشر شعله)
K ₂ O	±(۰٫۰۵ تا ۰٫۰۲)	±(۰٫۱۰ تا ۰٫۰۲) (نشر شعله)
SO ₃	±۰٫۰۲	±۰٫۰۵
As ₂ O ₃	±۰٫۰۰۵	--
P ₂ O ₅	--	±(۰٫۰۲ تا ۰٫۰۰۵)
B ₂ O ₃	--	±(۰٫۱۵ تا ۰٫۰۵)
فلوئورین	--	±(۰٫۱ تا ۰٫۰۱) ±(۰٫۱٪ تا ۰٫۰۱٪)

۹-۲ توصیه می‌شود تا نتایج گزارش شده به صورت جدول ۵ گرد شوند.

جدول ۵- گرد کردن نتایج

درصد	تعداد ارقام معنی‌دار باقی‌مانده شده بعد از گرد کردن
۱ تا ۱۰۰	۳
۰٫۱ تا ۰٫۹۹	۲
۰٫۰۱ تا ۰٫۰۹	۱ یا ۲
کم‌تر از ۰٫۰۱	۱ یا ۲

۹-۳ نتایج ثبت‌شده باید به یک رقم معنادار بیش‌تر از آن چه که در زیربند ۹-۲ الزام شده است، گرد شوند.

تجزیه به روش‌های آزمون مرجع

تعیین سیلیس

۱۰ روش اجرای آزمون

۱-۱۰ مقدار ۱/۰۰۰ g از آزمون پودر شده را با ۱/۵ g از سدیم کربنات بی‌آب (Na_2CO_3) برای شیشه‌های سودالایم یا مقدار ۲/۰ g از Na_2CO_3 را برای شیشه بوروسیلیکات در ظرف پلاتینی ۷۵ ml وزن کنید (به زیربند ۱۰-۱-۱ مراجعه شود) آن را به خوبی با سیم پلاتینی یا نیکروم هم بزنید. به آهستگی به آن ضربه بزنید تا به صورت یکنواخت در کف ظرف قرار گیرد. آن را با سرپوش پلاتینی بپوشانید و ابتدا بر روی شعله اکسیدکننده تمیز در حرارت قرمز کم‌رنگ گرم کنید؛ به تدریج، دما را بالا ببرید تا جایی که مذاب شفاف به دست بیاید. در صورتی که به صورت صحیحی حمل شود، میزان پاشش یا آلودگی صفر یا ناچیز خواهد بود و عمل ذوب در ۳ min الی ۴ min دقیقه انجام می‌شود. هنگامی که مذاب تشکیل شود آن را بچرخانید تا به صورت یکنواخت در کف و دیواره‌های پایینی ظرف پخش شود و به تدریج آن را از روی شعله بردارید و صبر کنید تا به دمای اتاق برسد. طی ذوب، ظرف باید همیشه با انبرک‌های پلاتین دار جابجا شود و ذوب در سه‌گوش سیلیس یا پلاتین (ترجیحاً ۹۰٪ پلاتین و ۱۰٪ آلیاژ ردیم) انجام شود.

۱-۱-۱۰ برای به دست آوردن توزین‌های مکرر دقیق، باید به دقت داخل و خارج ظروف پلاتینی، تمیز نگه‌داشته شود. این ظروف باید به‌طور مرتب با ماسه دانه‌ای نرم صیقل داده شوند و از کثیف شدن محافظت شوند. توصیه می‌شود که برای خنک کردن مذاب‌ها از صفحه‌های چینی استفاده شود و این که ظروف پلاتینی طی صاف کردن بر روی حوله‌های کاغذی یا سایر مواد تمیز قرار داده شود.

۱-۲ مقدار ۲۰ ml تا ۲۵ ml از $\text{HCl}(1+1)$ را در زیر پوشش پلاتینی بیفزایید و آن را در صفحه^۱ یا حمام بخار هضم کنید تا زمانی که ذوب کامل شود؛ همچنین می‌توان مذاب را شبانه در دمای سرد هضم کرد. سرپوش را با جت آب، صیقل دهید و بشویید؛ دیواره‌های ظرف را بشویید و آن را در حمام بخار یا در زیر لامپ مادون قرمز بگذارید تا در اثر تبخیر خشک شود. طی تبخیر، ظرف را با درپوشی برجسته از جنس شیشه بپوشانید. هنگامی که تبخیر کامل شد (به یادآوری ۲ زیربند ۱۰-۲ مراجعه شود) (در حالت نبود HCl)، مواد باقیمانده را با ۵ ml HCl خیس و خنک کنید و سپس ۲۰ ml آب داغ بیفزایید. به مدت ۵ min هضم را انجام دهید و آن را با کاغذ صافی بافت متوسط ۹ cm صاف کنید. ماده صاف شده را در ظرف پلاتینی ۲۵۰ ml جمع کنید. سیلیس رسوب شده را به کمک یک تکه خمیر کاغذ بر روی صافی منتقل کنید و رسوب و کاغذ را دوازده بار با HCl ۲٪ داغ بشویید. کاغذ و رسوب را به ظرف مورد استفاده برای ذوب و آب‌گیری منتقل کنید و آن را برای اشتعال بعدی نگه‌دارید. میله هم‌زن و اطراف قیف را با یک تکه کاغذ صافی خیس تمیز کنید و آن را برای اشتعال به ظرف حامل رسوب بیفزایید.

1- Hot plate

یادآوری ۱- شیشه‌های حامل یون فلئوئورید در مقادیر اندک (کمتر از ۰٫۲۵٪) موجب خطای معنادار نمی‌شوند. شیشه‌های حامل مقادیر زیادتر یون فلئوئورید (برای مثال، آپال‌های فلوریدی) مانند روش بالا تجزیه می‌شوند با این استثنا که بعد از ذوب و قبل از افزودن اسید (به زیربند ۱۰-۲ مراجعه شود)، ۱۰ ml محلول آلومینیوم کلرید (AlCl_3) (۲۰۰ Almg = ۱۰ ml) را به یون فلئوئورید کمپلکس بیفزایید. اگر تبخیر در حمام بخار انجام شود، خشک کردن باقی‌مانده دشوار است. توصیه می‌شود که خشک کردن نهایی، قبل از صاف کردن، در گرم‌خانه و به مدت ۳۰ min تا ۴۵ min در دمای 105°C انجام شود.

نتایج برای SiO_2 در تجزیه آپال‌های فلوریدی ممکن است به میزان ۰٫۲٪ تا ۰٫۳٪ پایین باشد. برای روش جایگزین و طولانی‌تر آزمون، به کتاب تجزیه غیرآلی کاربردی مراجعه شود. [1]

یادآوری ۲- بور به میزان کمتر از ۰٫۵٪ B_2O_3 تداخلی ایجاد نمی‌کند. اگر بور بیش از ۵٪ باشد، تا نقطه تکمیل آبیگری اولیه ادامه دهید (به زیربند ۱۰-۲ مراجعه شود)، سپس ۲۰ ml متانول بی‌آب اشباع‌شده با HCl خشک (گاز) بیفزایید و تبخیر را در حمام هوا یا در زیر لامپ مادون قرمز انجام دهید تا خشک شود. قبل از ادامه، این کار را یکبار تکرار کنید.

۱۰-۳ ماده صاف‌شده را در حمام بخار یا زیر لامپ مادون قرمز تبخیر کنید تا خشک شود. هنگامی که خشک و خنک شد، آن را با ۱۰ ml از $\text{HCl}(1+1)$ مجدداً خیس کنید و آن را مجدداً تبخیر نمایید؛ سپس ماده صاف‌شده را در دمای 105°C به مدت ۳۰ min خشک کنید. آن‌گاه آن را با ۵ ml از HCl خنک و خیس کنید و ۲۰ ml آب داغ و تکه کوچکی از خمیر کاغذ صافی را بیفزایید. به مدت ۵ min هضم داغ را انجام دهید و آن را از طریق کاغذ صافی بافت ریز ۷ cm صاف کنید. ظرف را به کمک یک تکه خمیر کاغذ بسابید و رسوب و کاغذ را هشت بار با HCl ۲٪ داغ بشویید. کاغذ و رسوب را به ظرف حامل رسوب اولیه منتقل کنید. میله هم‌زن و اطراف قیف را با یک تکه کاغذ صافی خیس تمیز کنید و برای سوزاندن ظرف محتوی رسوب بیفزایید.

۱۰-۴ ظرف را تا قسمتی با سرپوش پلاتینی بپوشانید ولی فضای کافی را باز بگذارید تا هوا طی اشتعال در آن گردش کند. ظرف را درون کوره خاموش سرد بگذارید و دما را به مدت ۳۰ min به 1200°C برسانید. به دقت و به طور کامل ظرف را قبل از برداشتن از کوره بپوشانید و آن را به خشکانه منتقل کنید. آن را تا دمای اتاق خنک کنید و ظرف به همراه سرپوش آن وزن کنید (W_1). سیلیس را با ۱ ml تا ۲ ml آب مرطوب کنید و ۴ ml تا ۵ ml HF و ۰٫۵ g اکسالییک اسید بلوری به آن بیفزایید. آن را در حمام ماسه یا در زیر لامپ مادون قرمز تبخیر کنید. به دقت اکسالییک اسید باقیمانده را جابجا کنید، ظرف را با پوشش پلاتینی آن بپوشانید، تا دمای 1000°C برای مدت ۲ min حرارت دهید و مانند قبل آن را خنک و وزن (به همراه سرپوش) کنید (W_2).

۱۰-۵ روش محاسبه

درصد SiO_2 را به صورت معادله (۱) محاسبه کنید.

$$\text{SiO}_2\% = (W_1 - W_2) \times 100 \quad (1)$$

تعیین BaO, R₂O₃ (Al₂O₃ + P₂O₅) و CaO, MgO

۱۱ ملاحظات کلی

۱۱-۱ تجزیه تفصیلی که در ادامه توصیف می‌شود تنها در برخی موارد مطلوب است. چند مرحله را می‌توان بدون از دست دادن دقت حذف کرد. رسوب‌های هیدروژن سولفید (H₂S) و رسوبات^۱ نمونه‌ای از این مراحل هستند. بسیاری از شیشه‌ها دارای مقادیر ناچیزی BaO (کم‌تر از ۰/۱٪) هستند که در آن صورت نیز می‌توان از BaO صرف‌نظر کرد. بنابراین، اگر جدایش رسوب BaO و H₂S کنار گذاشته شوند، می‌توان تجزیه را با رسوب آمونیاکی گروه R₂O₃ آغاز کرد. غالباً، تصحیح R₂O₃ برای Fe₂O₃، تیتانیوم دی‌اکسید (TiO₂) و زیرکونیم اکسید (ZrO₂) امکان تخمین مفید مواد باقی‌مانده را به عنوان آلومینیوم اکسید (Al₂O₃) فراهم می‌کند؛ انیدرید فسفریک (P₂O₅) معمولاً کم است (کم‌تر از ۰/۰۲٪). البته، اگر کروم اکسید (Cr₂O₃) وجود داشته باشد، به عنوان Al₂O₃ شمارش خواهد شد؛ برای مثال، در برخی شیشه‌های سبز، Cr₂O₃ به اندازه ۰/۲۵٪ می‌باشد. هنگامی که وجود داشته باشد (۰/۱٪ تا ۰/۲۵٪) H₂SO₄ در آماده‌سازی نمونه به HClO₄ ترجیح داده می‌شود. طرح تجزیه در مورد هر دو اسید یکسان است با این استثنا که BaO (اگر وجود داشته باشد) باید هنگام استفاده از HClO₄ رسوب شود اما در صورت استفاده از H₂SO₄ نامحلول می‌باشد.

۱۲ تعیین BaO

۱۲-۱ با یکی از دو روش زیر نمونه را آماده‌سازی کنید:

۱۲-۱-۱ استفاده از HClO₄

مقدار ۲/۰۰۰ g نمونه را در ظرف پلاتینی ۷۵ ml یا ۱۰۰ ml وزن کنید آن را با ۵ ml آب مرطوب کنید و در حالی که با میله پلاتینی یا پلاستیکی هم می‌زنید ۱۰ ml HF و ۱۲ ml و ۱۵ ml HClO₄ را به آن بیفزایید. آن را به صورت نیمه باز بگذارید تا تبخیر شود تا زمانی که واکنش فلوریدها شروع شود، سپس سرپوش پلاتینی را بگذارید و فقط فضای کافی برای خروج HF بگذارید. هنگامی که کلیه واکنش‌ها آرام و خنک شوند، سرپوش و دیواره‌های ظرف را بشویید، هم بزنید و تبخیر کنید تا بخارهای متراکمی از HClO₄ تشکیل شود. دیواره‌های ظرف را خنک کنید و بشویید و ۵ ml محلول اشباع‌شده بوریک اسید (H₃BO₃) را بیفزایید و آن را تا نزدیک خشک‌شدن تبخیر کنید. آن را خنک کنید و ۲۰ ml آب و HCl به میزان ۱ ml را بیفزایید. هضم کنید تا زمانی که نمک‌ها محلول شوند و محلول را به بشر ۲۵۰ ml منتقل کنید. اگر مقدار کمی از مواد نامحلول باقی بمانند، ظرف را صیقل بزنید و هر گونه ماده بازمانده را به بشر منتقل کنید (در صورت فقدان باریم، مستقیماً تا مرحله رسوب شدن با H₂S یا NH₄OH ادامه دهید). تا ۱۰۰ ml رقیق کنید و حرارت دهید تا آرام بجوشد. از طریق افزودن آرام ۱۰ ml محلول ۱۰٪ (NH₄)₂SO₄ یا ۲ ml محلول H₂SO₄ (1+1) باریم را رسوب دهید. به مدت ۱ h تا نزدیک جوشش هضم کنید، سپس خنک کنید و مدت ۲ h آن را

به حال خود بگذارید. محلول را با کاغذ صافی با بافت ریز ۷ cm در بشر ۴۰۰ ml صاف کنید. به کمک یک تکه خمیر کاغذ صافی، بشری را که تبخیر در آن صورت گرفته است صیقل دهید. آن را ۴ بار یا ۵ بار با آب سرد محتوی چند قطره H_2SO_4 بشویید. مایع زیر صافی (A) را نگه دارید و مراحل زیر بند ۱۲-۲ را انجام دهید.

۱۲-۱-۲ استفاده از H_2SO_4

مقدار ۲۷۰۰۰ g نمونه را در ظرف پلاتینی ۷۵ ml یا ۱۰۰ ml وزن کنید. آن را با ۵ ml آب مرطوب کنید و ۱۲ ml یا ۱۵ ml HF و ۵ ml تا ۶ ml H_2SO_4 (1+1) را بیفزایید و در صورت وجود Cr_2O_3 ، ۵ قطره تا ۱۰ قطره H_2SO_3 را اضافه کنید و در عین حال، نمونه را با میله پلاتینی یا پلاستیکی هم بزنید و سرپوش آن را باز بگذارید تا تبخیر شود تا زمانی که واکنش فلوریدها شروع شود، سپس سرپوش پلاتینی را بگذارید و فقط فضای کافی برای خروج HF بگذارید. هنگامی که کلیه واکنشها آرام و خنک شوند، سرپوش و دیواره‌های ظرف را بشویید، هم بزنید و تبخیر کنید تا بخارهای متراکمی از H_2SO_4 تشکیل شود. دیواره‌های ظرف را خنک کنید و بشویید و ۲ ml محلول اشباع شده بوریک اسید (H_3BO_3) و ۱ ml تا ۲ ml HNO_3 را بیفزایید و آن را تا نزدیک خشک شدن تبخیر کنید. آن را خنک کنید و HCl به میزان ۵ ml و ۲۰ ml آب داغ را بیفزایید. هضم کنید تا زمانی که نمکها تفکیک شوند و محلول را به بشر ۲۵۰ ml منتقل کنید، آن را تا ۱۵۰ ml رقیق کنید و مدت ۵ min آرام بجوشانید تا کلیه سولفاتها به استثنای باریم حل شوند (در صورت فقدان باریم، مستقیماً تا رسوب با H_2S یا NH_4OH ادامه دهید). هنگامی که کلیه سولفاتها به استثنای باریم حل شوند، اسیدیته را از طریق خنثی سازی با NH_4OH (با استفاده از متیل رد^۱ به عنوان شناساگر) و اسیدیته کردن مجدد با افزودن HCl به میزان ۱ ml تنظیم کنید. ۳ قطره تا ۴ قطره H_2SO_4 بیفزایید و به صورت داغ به مدت ۳۰ min هضم را انجام دهید؛ برای مدت ۲ min خنک کنید و آن را از طریق کاغذ صافی با بافت ریز ۷ cm به درون بشر ۴۰۰ ml صاف کنید. به کمک یک تکه خمیر کاغذ صافی، بشری را که تبخیر در آن صورت گرفته است صیقل دهید. آن را ۴ بار یا ۵ بار با آب سرد محتوی چند قطره H_2SO_4 بشویید. مایع زیر صافی (A) را نگه دارید و مراحل زیر بند ۱۲-۲ را انجام دهید.

یادآوری ۳-روش دیگر برای آماده سازی نمونه این است که ابتدا آن را فقط با HF تبخیر کنید. اگر تبخیر در گرمای ملایم انجام بگیرد، این مزیت را دارد که می توان کار را بدون مراقبت انجام داد. هنگامی که باقی مانده فلوریدی خشک شود، ظرف را با سرپوش پلاتینی بپوشانید و فضای کافی را برای خروج بخار باز بگذارید. $HClO_4$ را به میزان ۱۰ ml تا ۱۲ ml یا H_2SO_4 (1+1) را به میزان ۵ ml یا ۶ ml در زیر سرپوش بیفزایید. آن را به منبع گرما برگردانید و بعد از آن که کل فلوریدها واکنش داده باشند و بخار ملایمی از $HClO_4$ یا H_2SO_4 تشکیل شوند (معمولاً در ۱۰ min)، سرپوش و دیواره‌های ظرف را با آب بشویید و خنک کنید و تبخیر را به صورت بیان شده در زیر بند ۱۲-۱-۱ یا زیر بند ۱۲-۱-۲ ادامه دهید.

۱۲-۲ رسوب $BaSO_4$ (حاصل از زیر بند ۱۲-۱-۱ یا زیر بند ۱۲-۱-۲) را به بوته پلاتینی کوچک منتقل کنید، آن را نیم سوز کنید و آن را به مدت ۳۰ min تا دمای $700^\circ C$ تا $800^\circ C$ حرارت کنید. سپس خنک کنید و ۰٫۵g تا ۱٫۰g از Na_2CO_3 را بیفزایید و به خوبی با انتهای پهن میله شیشه‌ای هم بزنید و در گرمای ملایم به

مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه ذوب کنید. آن را خنک کنید و ۱۰ ml تا ۱۵ ml آب داغ بیفزایید و تا زمانی که مذاب به طور کامل حل شود، هضم را انجام دهید. سپس از طریق کاغذ بافت متوسط ۷cm به درون بشر ۱۰۰ ml صاف کنید و ۴ بار تا ۵ بار با محلول شرد ۰/۵٪ Na₂CO₃ بشویید. مایع زیر صافی (B) را نگهداری کنید.

۱۲-۳ کیف را بیوشانید و بشر ۱۵۰ ml را زیر آن بگذارید؛ رسوب کربنات را با HCl داغ ۵٪ حل کنید. بوتله پلاتینی را بشویید و با HCl داغ ۵٪ بشویید و از صافی عبور دهید. کاغذ را ۴ بار یا ۵ بار HCl داغ ۵٪ بشویید. کاغذ را دور بیندازید. مایع زیر صافی را با NH₄OH و اسیدیته کردن مجدد با HCl به میزان ۱ ml و رقیق تا ۱۰۰ ml خنثی سازی کنید (برای این کار از متیلرد به عنوان شناساگر استفاده کنید). تا نزدیک جوشش حرارت دهید؛ ۵ ml محلول آمونیوم سولفات ((NH₄)₂SO₄) ۱۰٪ یا ۱ ml از H₂SO₄(1+1) را به صورت قطره قطره همراه با هم زدن بیفزایید. تا نزدیک جوشش به مدت ۳۰ min هضم کنید؛ به مدت ۲h خنک کنید. از طریق کاغذ بافت ریز ۷cm صاف کنید. بشر را با تکه‌ای از خمیر کاغذ صیقل دهید. آن را ۵ بار تا ۶ بار با آب سرد محتوی چند قطره H₂SO₄ بشویید. مایع زیر صافی (C) را نگهداری کنید.

۱۲-۴ کاغذ و رسوب را به بوتله وزن شده منتقل کنید، و آن را در دمای ۸۰۰°C تا ۱۰۰۰°C به مدت ۳۰ min بسوزانید. در خشکانه خنک و به صورت BaSO₄ وزن کنید.

۱۲-۵ روش محاسبه

درصد BaO را به صورت معادله (۲) محاسبه کنید:

$$\text{BaO, \%} = \text{wt} \times 0.657 \times 100 / 2 \quad (2)$$

۱۳ تعیین R₂O₃ با ترسیب آمونیوم هیدروکسیدی و تخمین Al₂O₃

۱-۱۳ تعیین R₂O₃

۱-۱۳-۱ مایع زیر صافی Na₂CO₃ (B) را (با استفاده از متیلرد و HCl) اسیدی کنید. (به زیر بند ۱۲-۲ مراجعه شود). حجم هر سه مایع صافی ذخیره شده (A، B و C) را کاهش دهید (به زیر بند ۱۲-۱-۱ یا زیر بند های ۱۲-۱-۲، ۱۲-۲ و ۱۲-۳ مراجعه شود) و آن‌ها را ترکیب کنید تا حجم کل به حدود ۲۰۰ ml برسد. اسیدیته را به حدود ۱٪ HCl با NH₄OH تنظیم کنید. حدود ۳ mg تا ۵ mg مس را به صورت CuCl₂ (به عنوان حامل) بیفزایید، تا نزدیک جوشش حرارت دهید و در هنگام خنک شدن با عبور دادن H₂S از میان محلول، رسوب را ایجاد کنید. از طریق کاغذ بافت متوسط ۷cm در بشر ۴۰۰ ml صاف کنید و ۴ بار تا ۵ بار با ۱٪ HCl اشباع شده با H₂S بشویید. رسوب را دور بریزید. محلول را بجوشانید تا H₂S خارج شود، ۳ ml تا ۴ ml آب برم اشباع را افزوده و بجوشانید تا برم خارج شود.

۱-۱۳-۲ R₂O₃ را با افزودن قطره‌ای NH₄OH با استفاده از شناساگر متیلرد رسوب دهید، ۳ قطره یا ۴ قطره را اضافه تر بیفزایید و ۱ min تا ۲ min آرام بجوشانید. از طریق کاغذ بافت درشت (زیر) ۹cm به

درون بشر ۶۰۰ ml صاف کنید (تمیز کردن بشر لازم نیست). صبر کنید تا رسوب خشک شود و آن را ۳ مرتبه با NH_4Cl داغ ۲٪ خنثی شده با متیل‌رد شستشو دهید. مایع زیرصافی (D) را ذخیره کنید.

۱۳-۱-۳ رسوب را به بشری که در آن رسوب‌گیری شده منتقل کنید و ۱۰ ml از HCl (1+1) را بیفزایید. کاغذ پالپ حاصل را هم بزیند و گرم کنید تا هیدروکسیدها حل شوند. به میزان ۱۷۵ ml تا ۲۰۰ ml رقیق کنید، حرارت دهید تا بجوشد و رسوب‌گیری را مانند قبل با NH_4OH تکرار کنید. از طریق کاغذ صافی بافت زیر ۱۱ cm به درون بشر ۶۰۰ ml صاف کنید. به دقت بشر را با تکه‌ای از خمیر کاغذ صافی صیقل دهید، صبر کنید تا رسوب خشک شود و مانند قبل آن را ۴ بار تا ۵ بار با NH_4Cl ۲٪ داغ بشویید. شستشو و رسوب‌گیری را می‌توان با کمک قیف مخروطی پلاتینی مکش‌دار آسان‌تر کرد. مایع زیر صافی (E) را ذخیره کنید.

۱۳-۱-۴ کاغذ و رسوب را به بوتله پلاتینی سرپوش‌دار وزن‌شده و تمیز منتقل کنید. بوتله را تا قسمتی با سرپوش بپوشانید اما فضای کافی را باز بگذارید تا هوا طی اشتعال در آن چرخش داشته باشد. بوتله را در کوره خاموش سرد بگذارید و برای ۳۰ min در دمای 1200°C حرارت دهید. قبل از برداشتن بوتله از روی کوره، آن را بپوشانید و در خشکانه خوب خنک کنید و سپس وزن کنید.

۱۳-۱-۵ روش محاسبه

درصد R_2O_3 با معادله (۳) محاسبه کنید:

$$\text{R}_2\text{O}_3, \% = \text{wt} \times 100 / 2 \quad (3)$$

(R_2O_3 شامل $\text{P}_2\text{O}_5, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5, \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ و مقادیر بسیار اندکی از سایر عناصری است که توسط H_2S رسوب داده نشده و به وسیله NH_4OH رسوب داده شده‌اند.)

۱۳-۲ تعیین مقدار کل $\text{V}_2\text{O}_5, \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ با کوپفرون:

۱۳-۲-۱ تقریباً ۵ g پتاسیم پیروسولفات ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) را به بوتله اضافه کنید و رسوب دهید و سپس ذوب کنید تا زمانی که مذاب روشنی به دست بیاید. ذوب باید در کمتر از گرمای قرمز انجام شود؛ در غیراین صورت، پیروسولفات به سرعت تجزیه می‌شود و به پلاتین آسیب می‌رسد. هنگامی که ذوب کامل شد، بوتله را بچرخانید تا جرم در دیواره‌های بوتله جامد شود. بوتله را بپوشانید، خنک کنید و ۲۰ ml آب و چند قطره H_2SO_4 را اضافه کنید و هضم کنید تا این که مذاب حل شود.

۱۳-۲-۲ به بشر ۲۵۰ ml منتقل کنید، خنک کنید و ۱۰ ml از H_2SO_4 را بیفزایید، تا ۱۰۰ ml رقیق کنید و در آب یخ تا دمای 10°C خنک کنید. ۲ ml محلول سرد ۶٪ از کوپفرون را در هنگام هم زدن بیفزایید، مقداری کاغذ صافی اضافه کنید و ۵ min صبر کنید و هر از گاهی هم بزیند. با کاغذ صافی بافت متوسط cm ۹ صاف کنید، بشر را با تکه‌ای از خمیر کاغذ بسابید و آن را هشت بار با H_2SO_4 ۱۰٪ سرد محتوی ۱/۵g

کوپرفرون در لیتر بشویید. مایع زیرصافی را دور بریزید، رسوب و کاغذ را به بوته وزن شده با سرپوش منتقل کنید، در دمای 60°C خشک کنید، و نهایتاً به مدت 30 min در دمای 1000°C مشتعل کنید.

۳-۲-۱۳ روش محاسبه

درصد Fe_2O_3 ، TiO_2 ، ZrO_2 و V_2O_5 را با معادله (۴) حساب کنید:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \% = \text{wt} \times 100 / 2 \quad (4)$$

۳-۱۳ تخمین Al_2O_3

درصد R_2O_3 ، (به زیربند ۱۳-۱ مراجعه شود) منهای درصد اکسیدهای یافت شده در اثر رسوب کوپرفرون (به زیربند ۱۳-۲ مراجعه شود) تخمینی از $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ (و Cr_2O_3 ، در صورت وجود) است. درصد Al_2O_3 به صورت دقیق تر با تعیین P_2O_5 و Cr_2O_3 تفریق درصدهای یافت شده تخمین زده می شود. تخمین را نیز می توان با تفریق درصد Fe_2O_3 و همچنین تعیین جداگانه (به بند ۱۶ و بند ۲۹ مراجعه شود) از R_2O_3 به دست آورد.

۱۴ تعیین CaO

۱-۱۴ روش اجرای آزمون

۱-۱-۱۴ مایع زیر صافی (D و E) حاصل از رسوب R_2O_3 را (با استفاده از HCl) اندکی اسیدی کنید (به زیربند ۱۳-۱ مراجعه شود)، هر کدام را تا حدود 100 ml تبخیر کنید، مایع های زیر صافی را با هم ترکیب کنید و به حجم حدود 225 ml در بشر 400 ml برسانید. تا نزدیک جوشش حرارت دهید؛ بیش از 6 قطره NH_4OH به صورت قطره قطره بیفزایید. به میزان 20 ml از آمونیوم اگزالات 10% بیفزایید و سپس هنگامی که محلول به آرامی به جوش می آید آن را هم بزنید. به مدت 15 min هضم داغ را انجام دهید، تا دمای اتاق خنک کنید و بعد از 30 min ، بر روی کاغذ صافی بافت متوسط 9 cm صاف کنید. نیازی به سابیدن بشر نیست. 2 بار یا 3 بار با محلول آمونیوم اگزالات 0.1% سرد بشویید. مایع زیر صافی (F) را ذخیره کنید.

۲-۱-۱۴ رسوب درون کاغذ را در بشر اولیه مورد استفاده برای رسوب اولیه و با استفاده از HCl (1+4) داغ حل کنید. به صورت جایگزین، سه بار و هر بار با آب داغ و HCl (1+4) داغ بشویید و تا حدود 200 ml با آب داغ رقیق کنید. 270 g آمونیوم اگزالات و چند قطره شناساگر قرمز متیل (میتل رد) را بیفزایید. سپس NH_4OH را اضافه کنید تا رسوبی که به تازگی شکل گرفته است حل شود، تا نزدیک جوشش حرارت دهید و NH_4OH (1+1) به صورت قطره ای (ترجیحاً از بورت) اضافه کنید، هم بزنید تا زمانی که محلول اندکی آمونیاکی شود (حدود 10 قطره اضافه کنید). به مدت 15 min نزدیک به جوشش هضم را انجام دهید و به مدت 30 min صبر کنید تا دمای اتاق خنک شود. بر روی کاغذ صافی بافت متوسط 9 cm صاف کنید و

بشر را با تکه‌ای از کاغذ تمیز کنید. رسوب را ۶ بار با محلول آمونیوم اگزالات ۰٫۱٪ بشویید. مایع زیر صافی (G) را ذخیره کنید.

۱۴-۱-۳ رسوب را به بوته پلاتینی وزن شده سرپوش دار منتقل کنید و نهایتاً به مدت ۳۰ min در دمای ۱۱۰۰°C مشتعل نمایید. قبل از برداشتن از کوره، بوته را بپوشانید. بر روی خشکانه خوب خنک کنید و وزن نمایید.

۱۴-۲ روش محاسبه

درصد CaO را با معادله (۵) حساب کنید:

$$\text{CaO, \%} = \text{wt} \times 100 / 2 \quad (۵)$$

۱۵ تعیین MgO

۱-۱۵ روش اجرای آزمون

۱-۱-۱۵ دو مایع زیر صافی (F و G) حاصل از رسوب کلسیم را اندکی اسیدی کنید (به بند ۱۴ مراجعه شود)، هر کدام را تا حجم حدود ۱۰۰ ml تبخیر و ترکیب کنید. آن را خنک کنید و ۲ g آمونیوم فسفات دی‌بازیک ((NH₄)₂HPO₄) را اضافه کنید. NH₄OH را به آهستگی اضافه کنید و در عین حال، محلول را به شدت با میله نوک‌دار هم بزنید تا محلول تقریباً ۱۰٪ NH₄OH ایجاد شود. اگر رسوب‌گذاری بسیار کند باشد، هم‌زدن را ادامه دهید تا این که رسوب تشکیل شود. صبر کنید تا رسوب در طول شب ته‌نشین شود. بر روی صافی با بافت ریز ۱۱ cm یا ۹ cm صاف کنید (این بار نیاز به تمیز کردن بشر نیست). ۳ بار یا ۴ بار با NH₄OH(1+40) سرد شستشو دهید؛ مایع زیر صافی را دور بریزید.

۱-۱-۲ رسوب را با HCl (1+9) داغ در بشر مورد استفاده برای رسوب دادن حل کنید. کاغذ را سه بار و هر بار به صورت متناوب با آب داغ و HCl (1+9) داغ بشویید. دیواره‌های بشر را با محلول اسیدی بشویید. خنک کنید و ۰٫۱ g از (NH₄)₂HPO₄ را بیفزایید و تا ۱۰۰ ml برای کمیت‌های اندک رسوب (کمتر از ۱٪ MgO) رقیق کنید؛ یا این که برای کمیت‌های بزرگ‌تر، ۰٫۲ g از (NH₄)₂HPO₄ را بیفزایید و تا ۲۰۰ ml رقیق کنید. با NH₄OH خنثی‌سازی کنید و سپس اندکی آن را مجدداً اسیدی کنید. NH₄OH (1+1) را به صورت قطره‌ای از بورت اضافه کنید و در عین حال محلول را هم بزنید تا رسوب‌گذاری تکمیل شود. NH₄OH را بیفزایید تا زمانی که محلول ۰٫۵٪ شود. به مدت ۴ h یا یک شب صبر کنید. بر روی کاغذ صافی بافت ریز ۹ cm یا ۱۱ cm صاف کنید و بشر و میله هم‌زن را به کمک خمیر کوچک کاغذ بسابید دهید و مطمئن شوید تا کلیه رسوبات چسبیده به بشر از آن رفع شده باشند. ۶ بار تا ۸ بار با محلول NH₄OH (1+40) سرد بشویید؛ مایع زیر صافی را دور بریزید.

۱-۱-۳ رسوب را به بوته پلاتینی وزن شده منتقل کنید، آن را در کوره خاموش سرد بگذارید و دما را تا ۱۰۰۰°C بالا ببرید؛ به مدت ۱ h مشتعل کنید. در خشکانه خنک کنید و وزن نمایید.

یادآوری ۴- اگر منگنز در شیشه وجود داشته باشد، در رسوب منیزیم یافت خواهد شد و از این رو اگر بیش از ۰/۱٪ بیشتر باشد باید تصحیح شود. همچنین، باریوم، کلسیم یا R_2O_3 فرار شده قبل از جدایش نیز در رسوب یافت خواهند شد و لذا جدایش‌های قبلی باید تا حد امکان کامل باشد.

یادآوری ۵- MgO در مقادیر کمتر از ۰/۲۵٪ را می‌توان به صورت مناسب‌تر و دقیق با روش طیف‌سنجی جذب اتمی تعیین کنید (به بند ۵۲ و بند ۵۹ مراجعه شود).

۱۵- روش محاسبه

درصد MgO را با معادله (۶) حساب کنید:

$$MgO, \% = wt \times 0.3622 \times 100 / 2 \quad (۶)$$

سنجی^۲ ZrO_2 و TiO_2 ، Fe_2O_3 از طریق فتومتری^۱ و Al_2O_3 به روش تیتراسیون کمپلکس- سنجی^۲

۱۶ ملاحظات کلی

۱-۱۶ به جای تجزیه گسترده کلاسیک رسوب R_2O_3 ، روش‌های کالرومتری^۳ مستقیم برای تعیین Fe_2O_3 ، TiO_2 و ZrO_2 به کار می‌رود. به خاطر مواجهه با درصد‌های پایین، این روش‌ها مناسب هستند. در حالت کلی، شیشه‌های تجاری دارای Fe_2O_3 از ۰/۲٪ تا ۰/۲۵٪، TiO_2 از ۰/۲٪ تا ۰/۵٪ و ZrO_2 از ۰/۰۵٪ تا ۰/۵٪ هستند. تعیین کمپلکس‌سنجی Al_2O_3 به عنوان روش متداول دقیق و به عنوان روشی برای بررسی کردن روش کلاسیک گراویمتری^۴ کاملاً رضایت‌بخش است.

۲-۱۶ برای اجتناب از آلودگی که به صورت اجتناب‌ناپذیر از خردایش شیشه در هاون فولادی ناشی می‌شود، تکه‌های تمیز شیشه باید در هاون عقیق یافت شود (هاون‌های آلومینایی رضایت‌بخش نیستند). اگر تکه‌های انتخاب‌شده برای پودر کردن از نظر آلودگی مشکوک باشند، آن را به مدت ۱۰ min در $HCl (1+1)$ داغ غوطه‌ور کنید و سپس با آب مقطر بشویید و خشک کنید.

۱۷ واکنشگرها

۱-۱۷ محلول $CDTA (۱،۲-)$ سیلکوهگزیلن دی نیتریلو) تترا استیک اسید)

مقدار ۷/۳g از $CDTA$ را در ۲۰۰ ml آب و با افزودن آهسته محلول $NaOH$ به میزان ۲۰٪ وزنی/حجمی همراه با هم‌زدن حل کنید. هنگامی که شناساگر حل شود، pH را به ۷ با $HCl (1+10)$ و با استفاده از pH

1-Photometry
2- Direct Compleximetric
3- Colorimetric
4 -Gravimetric

متر تنظیم کنید، با حجم ۱L رقیق کنید و آن را در بطری پلی اتیلن نگه‌داری کنید. معمولاً در عمل، هر بار ۲ L تا ۴ L آماده‌سازی می‌شود. یک میلی‌لیتر تقریباً با ۱٫۰ mg از Al_2O_3 تشکیل کمپلکس می‌دهد.

۱۷-۲ محلول EDTA (نمک سدیم اتیلن دی آمین تترا استیک اسید)

۷٫۳ g از EDTA را در آب حل و تا ۱L رقیق کنید و در بطری پی‌اتیلن نگه‌داری نمایید. یک میلی‌لیتر تقریباً ۱٫۰ mg از Al_2O_3 را کمپلکس می‌کند. این محلول می‌تواند به جای محلول CDTA استفاده شود.

۱۷-۳ اتیل الکل، مطلق (بی‌آب)

کیفیت مخلوط شناساگر ۱۰۰٪

۱۷-۴ محلول استاندارد فریک اکسید ($1\text{ml}=0,1\text{mg Fe}_2\text{O}_3$)

مقدار ۰٫۴۹۱۱ g از شناساگر آمونیوم فرو سولفات را در بالن حجم‌سنجی ۱L وزن کنید، در آب حل کنید، HCl را به میزان ۸ ml تا ۱۰ ml بیفزایید، به حجم برسانید و هم بزنید. این واقعیت که آهن ممکن است به آهستگی اکسیده شود هیچ پیامدی ندارد زیرا بعداً هنگام ایجاد کمپلکس ۱،۱۰- فنانترولین، احیا می‌شود.

۱۷-۵ اسید هیدروکلریک، رقیق شده (1+4)

۱ حجم از HCl (تقریباً ۳۷٪) را با ۴ حجم از آب رقیق کنید. ۲L را آماده‌سازی کنید.

۱۷-۶ هیدروکلرید هیدروکسیل آمین (۱۰٪ وزنی حجمی در آب)

در صورت لزوم، صاف کنید.

۱۷-۷ نیتریک اسید، رقیق شده (1+1)

۱ حجم از HNO_3 (تقریباً ۷۰٪) را با ۱ حجم از آب رقیق کنید. ۲L را آماده‌سازی کنید.

۱۷-۸ محلول ۱،۱۰- فنانترولین

این محلول را می‌توان از مونوهیدرات یا هیدروکلرید آماده‌سازی کرد. هیدروکلرید به آسانی در آب حل می‌شود؛ انحلال مونوهیدرات مستلزم گرمایش است. ۱٫۲g از مونوهیدرات را با افزودن ۸۰۰ ml آب داغ حل کنید. هم بزنید و گرم کنید تا حل شود، خنک کنید و تا ۱L رقیق کنید؛ در بطری تیره یا در محلی تاریک نگهداری کنید. اگر از هیدروکلرید استفاده شود، ۱٫۳g را در ۲۰۰ ml تا ۳۰۰ ml آب حل کنید و تا ۱L رقیق نمایید؛ هنگام انبارش، آن را از قرار گرفتن در معرض نور محافظت کنید. پنج میلی‌لیتر از هر محلول ۰٫۶ mg از Fe_2O_3 را کمپلکس می‌کند (۱۰ ml موجب تشکیل کمپلکس ۱٫۲ mg می‌شود). این امر منحنی نشر را از ۱۰۰٪ تا حدود ۱۲٪ تا ۱۷٪ بسته به دستگاه‌ها پوشش می‌دهد. جذب برای ۰٫۶ mg از Fe_2O_3 در ۱۰۰ ml حجم معادل تقریباً ۰٫۸۲۵ در سل جذبی ۱ cm است.

۱۷-۹ پیریدین، واکنشگر تجزیه‌ای

۱۰-۱۷ بنفش پیروکتشول^۱

با انحلال ۱۲/۵ mg شناساگر در ۲۵ ml الکل مطلق در محلول ۰/۰۵٪ w/v اتیل الکل مطلق تهیه کنید. محلول باید روزانه و دقیقاً قبل از استفاده تهیه شود. قبل از استفاده، واکنشگر باید از نظر حساسیت مورد آزمون قرار گیرد. واکنشگر را با مقدار معینی از ZrO_2 و به صورتی که در بند ۲۱ توصیف شده است، آزمون کنید. اگر جذب یا نشر فعلی مشخص شده در زیربند ۲۱-۴ به دست نیاید، بهر واکنشگر را دور بریزید و بهر تازه‌ای را برای استفاده بعدی تهیه کنید.

۱۱-۱۷ محلول سدیم استات (بافر) (۲M)

مقدار ۲۷۲g سدیم استات ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) در هر لیتر از محلول آبی تهیه شده حل کنید. در صورت لزوم، قبل از استفاده، صاف کنید. چون محلول‌های سدیم استات به مرور زمان موجب رشد قارچ می‌شوند باید از نگاه‌دارنده استفاده کرد؛ برای این منظور، ۰/۰۲۵g از پاراکلرومتاکسیلنول^۲ در هر لیتر مطلوب است.

۱۲-۱۷ تیوگلیکولیک اسید ($CH_2SHCOOH$)، واکنشگر، عیار ۹۶٪ تا ۹۷٪

۲۰٪ محلول حجمی را تهیه کنید؛ آن را سرد نگاه‌دارید.

۱۳-۱۷ واکنشگر تیرون (دی‌سدیم-۱،۲-دی-هیدروکسی بنزن-۳،۵-دی سولفونات)

محلول ۵٪ وزن حجمی را تهیه کنید. در صورت لزوم، صاف کنید. محلول باید تقریباً بیرنگ باشد. هنگام انبارش، آن را از قرار گرفتن در معرض نور محافظت کنید.

۱۴-۱۷ تیتانیوم دی‌اکسید، محلول استاندارد ($1\text{ ml} = 1\text{ mg TiO}_2$)

مقدار ۱/۰۰۲۶g از NIST SRM شماره ۱۵۴b تیتانیوم دی‌اکسید را وزن کنید و طبق دستورالعمل گواهی‌نامه تکمیل شده مواد مورد استفاده به عنوان استاندارد رنگ‌سنجی، ۱L محلول را تهیه کنید. (اگر موجودی قدیمی، شماره‌های ۱۵۴ یا ۱۵۴a موجود باشند، از وزن مناسب به صورت تعیین‌شده از درصد تاییدشده TiO_2 استفاده کنید.)

۱۵-۱۷ تیتانیوم دی‌اکسید، محلول استاندارد را رقیق کنید ($1\text{ ml} = 1\text{ mg TiO}_2$)

مقدار ۵۰ml از محلول استاندارد $1\text{ mg TiO}_2/\text{ml}$ را با پیپت در بالن آزمایشگاهی ۵۰۰ml بریزید، ۱۵ml از H_2SO_4 را بیفزایید و تا حدود ۴۰۰ml رقیق کنید؛ با حرکت چرخشی آن را مخلوط کنید. در صورت لزوم، آن را تا دمای اتاق خنک کنید؛ تا حجم مورد نظر رقیق کرده و مخلوط نمایید.

۱۶-۱۷ شناساگر TOPO (تری-n-اکسیل-فسفین اکسید)

تقریباً ۰/۰۱ M محلول را با حل کردن ۱g از معرف در ۲۰۰ml سیکلووهگزان آماده کنید.

1-Pyrocatechol
2-Para Chlorometaxlenol

۱۷-۱۷ محلول نمک تتراسدیم زایلنول نارنجی (شناساگر)

مقدار ۰٫۵g را در ۱۰۰ml آب حل کنید و ۱ یا ۲ قطره HCl را به عنوان تثبیت کننده بیفزایید.

۱۸-۱۷ محلول استاندارد روی

این محلول را از شناساگر ACS یا فلز خالص طیف‌سنجی عاری از پوشش سطح اکسیدی تهیه کنید. مقدار ۱٫۲۸۳g از فلز را در ۳۰ml از HCl (1+4) حل کنید و با آب تا ۲L رقیق کنید. یک میلی‌لیتر از محلول Zn مساوی با ۰٫۵۰۰ mg از Al_2O_3 و تقریباً ۰٫۵۰ml از محلول CDTA یا EDTA است. چون محلول روی ماده استاندارد برای تعیین Al_2O_3 است، باید با دقت و مراقبت تهیه شود.

۱-۱۸-۱۷ استانداردسازی محلول CDTA یا EDTA با محلول استاندارد روی

مقدار ۱۰ml یا ۱۵ml از محلول CDTA یا EDTA را به دقت با پی‌پت به بشر ۱۵۰ml یا ۲۵۰ml بریزید و آن را تا حدود ۴۰ml تا ۵۰ml رقیق کنید. ۵ml از بافر سدیم استات ۲M را بیفزایید و در حال هم‌زدن با هم‌زن مغناطیسی، pH را با افزودن استیک اسید و با استفاده از pH سنج یا با استفاده از زایلنول نارنجی^۱ به عنوان نشانگر pH (به یادآوری ۸ در زیربند ۲۲-۳-۱ مراجعه شود) به میزان ۵٫۳ pH تنظیم کنید. تیتراسیون را با محلول استاندارد روی تا اولین تغییر رنگ مشهود از زرد به قرمز مایل به صورتی انجام دهید. قرار دادن دایره‌ای از کاغذ صافی در زیر بشر به آشکارسازی نقطه پایانی کمک می‌کند. حداقل دوبار دیگر تکرار کنید و تیترها را میانگین بگیرید. میلی‌لیترهای محلول روی تقسیم بر میلی‌لیترهای CDTA یا EDTA معادل با میلی‌لیترهای معادل روی CDTA یا EDTA است.

۱۹-۱۷ زیرکونیم اکسید ، محلول استاندارد $(1ml=0.1mgZrO_2)$

زیرکونیل نیترات با کیفیت شناساگر را با اشتعال دقیق به اکسید به صورت زیر استانداردسازی کنید: به دقت ۲٫۰g از نیترات را در ظرف یا بوته پلاتینی وزن‌شده توزین نمایید و به تدریج آن را از دمای اتاق تا $1000^{\circ}C$ گرما دهید. مقدار کافی از نیترات استانداردسازی‌شده را وزن کنید تا ۱L از محلول حاوی ۰٫۱mg از ZrO_2/ml تشکیل شود. آن را به بالن حجم‌سنجی ۱L منتقل کنید، در HNO_3 (1+1) حل کنید و با HNO_3 (1+1) به حجم رقیق کنید.

۲۰-۱۷ زیرکونیم اکسید ، محلول استاندارد را رقیق کنید $(1ml=20\mu g ZrO_2)$

مقدار ۱۰۰ml از محلول استاندارد ZrO_2/ml معادل ۰٫۱ mg را به ۵۰۰ ml در بالن حجم‌سنجی با HNO_3 (1+1) رقیق کنید.

۱۸ روش اجرای آزمون

۱۸-۱ تکه‌های نمونه را در هاون عقیق پودر کنید به گونه‌ای که درشت‌ترین تکه‌ها از الک مش $150 \mu\text{m}$ (شماره ۱۰۰) بگذرد. 2700 g از نمونه پودر شده را در ظرف پلاتینی 75 ml یا 100 ml توزین کنید، با 5 ml آب مرطوب کنید، و در حین هم‌زدن با میله پلاستیکی یا پلاتینی، 12 ml تا 15 ml از HF و 12 ml تا 15 ml از HClO_4 را بیفزایید. تبخیر کنید تا این‌که فلوریدها شروع به واکنش کنند، سپس با سرپوش پلاتینی بیوشانید و فقط فضای کافی را برای خروج HF باز بگذارید. هنگامی که کلیه واکنش‌ها به اتمام برسد، سرپوش و دیواره‌های ظرف را خنک کنید و بشویید، هم بزنید و تبخیر کنید تا بخارهای شدید HClO_4 تشکیل شود. دیواره‌های ظرف را خنک کنید و بشویید. 5 ml از محلول اشباع H_3BO_3 را بیفزایید و تا خشک‌شدن تبخیر کنید. نهایتاً، ظرف را به صورت جزئی بیوشانید تا آخرین بقایای HClO_4 اضافی از بین برود. البته، گرمایش را طول ندهید زیرا نمک‌های قلیایی ممکن است تشکیل شوند که انحلال آن‌ها دشوار است. خنک کنید. 10 ml از $\text{HCl}(1+4)$ بیفزایید و هضم گرم را انجام دهید تا این‌که نمک‌ها محلول شوند (به زیربند ۱۸-۱-۱ و یادآوری ۶ مراجعه شود). محلول نمونه را به بالن حجم‌سنجی 100 ml منتقل کنید یا صاف نمایید؛ خنک کنید و به حجم رقیق نمایید. شناساگر شاهد را تهیه کنید؛ به مانند نمونه‌های مرجع فتومتری، نمونه‌ها برای تعیین‌های جداگانه به دو قسمت مساوی تقسیم می‌شوند.

۱۸-۱-۱ اگر در این مرحله حالت ابری شدن جزئی پایدار بود، احتمالاً از رسوب باریم سولفات (BaSO_4) می‌باشد. در این مورد، اندکی از خمیرکاغذ را اضافه کنید، تا حدود 35 mm تا 40 mm رقیق کنید، برای حدود 30 min خنک کنید و با استفاده از کاغذ صافی بافت ریز 70 cm یا $5/5 \text{ cm}$ در بالن حجم‌سنجی صاف کنید. به صورت ملایم آن را دوبار با آب سرد بشویید، یکبار با 2 ml از $\text{HCl}(1+4)$ بشویید و دو بار دیگر با آب بشویید. اگر در تعیین Fe_2O_3 ، از میزان از پیش تعیین‌شده‌ای از سدیم استات برای تنظیم pH استفاده شود، میزان برداشت‌شده باید نمونه تقسیم‌شده از حجم نمونه‌ای شامل 12 ml از $\text{HCl}(1+4)$ (به جای 10 ml از آن) را در خود جای دهد.

یادآوری ۶- آماده‌سازی آزمون با HClO_4 موجب اکسیداسیون Cr(III) به Cr(VI) می‌شود؛ کروم شش ظرفیتی هم در تعیین ZrO_2 و هم در آشکارسازی نقطه پایانی تیتراسیون Al_2O_3 مداخله می‌کند. برای احیای کروم شش ظرفیتی (ظاهراً از طریق رنگ نارنجی تا مایل به قرمز نمک‌های پرکلرات)، محلول را از ظرف پلاتینی به بشر 150 ml منتقل کنید، تا 50 ml رقیق کنید، واکنشگر سولفوروس اسید 7% را به صورت قطره قطره بیفزایید تا این‌که کروم به Cr(III) احیا شود و حدود 5 min آرام بجوشانید تا SO_2 اضافی حذف شود. اگر محلول ابری باشد، طبق زیربند ۱۸-۱-۱ ادامه دهید؛ در غیراین‌صورت، آن را مستقیماً به بالن حجم‌سنجی منتقل کنید.

۱۸-۲ تنظیم pH

در روش‌های این بند، نحوه تنظیم pH صرفاً از طریق استفاده از محلول سدیم استات $2M$ توضیح داده می‌شود. این امر را می‌توان به صورت دقیق و با استفاده از pH سنج انجام داد. همچنین هنگامی که قرار باشد نمونه‌های متعددی به صورت مکرری تجزیه شوند می‌توان آن را به صورت مناسب با روش زیر انجام داد. برای این کار میزان محلول سدیم استات $2M$ از پیش و به صورت زیر تعیین می‌شود: محلول 10 ml از HCl

(1+4) را تهیه کنید که در بالن حجم‌سنجی به ۱۰۰ ml رقیق شده باشد. مقدار مشخصی از محلول نمونه (معمولاً ۲۵ ml) را با پیپت به بشر ۱۵۰ ml منتقل و تا به حجم ۳۵ ml تا ۴۰ ml برسانید و با استفاده از pH سنج، حجم محلول سدیم استات ۲M افزوده شده از بورت را که برای آوردن به pH ۳٫۲ (برای Fe_2O_3 و Al_2O_3) لازم است ثبت کنید. ۲ ml از تیوگلیوکولیک اسید ۲۰٪ و ۵ ml از تیرون را بیفزایید، سپس محلول سدیم استات ۲M اضافی را بیفزایید تا این که pH به ۴٫۵ برسد و برای استفاده در تعیین TiO_2 مقدار سدیم استات ۲M را ثبت کنید. pH مشخص شده در چند روش به مقدار بهینه نزدیک است. استفاده از سایر محلول‌های بافر مجاز است اما توصیه می‌شود که استفاده از آن‌ها از طریق سنجش pH بررسی شود تا رسیدن به pH مشخص شده تعیین شود.

۱۹ تعیین اکسید آهن به روش ۱،۱۰- فنانترولین

۱-۱۹ نمونه تقسیم‌شده که از معادل ۰٫۵ g (۲۵ ml) کمتر نباشد و شامل بیش از ۰٫۶ mg از Fe_2O_3 نباشد را به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml منتقل کنید. تا حدود سه چهارم بالن رقیق کنید، ۱ ml از هیدروکسیل آمین هیدروکلرید ۱۰٪، ۵ ml از فنانترولین-۱،۱۰ و مقداری از پیش‌تعیین‌شده از محلول استات سدیم ۲M را بیفزایید تا pH محلول به حدود ۳٫۲ تنظیم شود. تا حجم رقیق کنید و مخلوط نمایید. هنگامی که شیشه‌های رنگی محتوی مقادیر اندک NiO ، CoO یا CuO تجزیه شوند، از ۱۰ ml از فنانترولین-۱،۱۰ استفاده کنید.

۱۹-۲ بعد از ۵ min، درصد نشر یا جذب را با استفاده از سل‌های جذبی ۱ cm در ۵۰۸ nm در طول موج فوتومتر مناسب اندازه‌گیری کنید. واکنشگر شاهد به عنوان محلول مرجع مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۱۹-۳ روش محاسبه

خوانش فوتومتری را با مراجعه به منحنی استاندارد به میلی‌گرم Fe_2O_3 تبدیل کنید و درصد Fe_2O_3 را به معادله (۷) محاسبه کنید.

$$Fe_2O_3, \% = A / (B \times 10) \quad (7)$$

که در آن:

A Fe_2O_3 موجود در محلول نمونه، بر حسب mg و

B مقدار نمونه موجود در محلول نمونه، بر حسب g.

۱۹-۴ تهیه منحنی استاندارد Fe_2O_3

به سری بالن‌های حجم‌سنجی ۱۰۰ ml حاوی حدود ۵۰ ml آب و ۱ ml از HCl (1+4)، ۰ ml، ۱ ml، ۲ ml، ۳ ml، ۴ ml، ۵ ml و ۶ ml از محلول استاندارد آهن، ۱ ml از هیدروکسیل آمین هیدروکلرید ۱۰٪، ۵ ml، ۱۰٪ از ۱،۱۰- فنانترولین و ۲ ml از محلول سدیم استات ۲M اضافه کنید. به حجم رقیق کنید و مخلوط نمایید.

جذب یا نشر درصدی را به صورت توصیف شده در زیربند ۱۹-۲ اندازه گیری کنید. میزان جذب بر حسب غلظت را در روی نمونه گراف خطی یا نشر درصدی را بر روی کاغذ نیمه لگاریتمی (نشر درصدی در مقیاس لگاریتمی، غلظت در مقیاس خطی) تصویر کنید.

۲۰ تیتانیوم دی اکسید به روش تیرون

۱-۲۰ محلول مناسب را که از ۰/۵ g (۲۵ ml) بیشتر نیست و میزان آن نیز از ۰/۳ mg TiO_2 بیش تر نیست، به بالن حجم سنجی ۵۰ ml منتقل کنید (اگر محلول گرفته شده کمتر از ۲۵ ml باشد، قبل از ادامه آن را به ۲۵ ml رقیق کنید). به ترتیب، همراه با مخلوط کردن، ۲ ml از اسید تیوگلیکولیک ۲۰٪ و ۵ ml از محلول معرف تیرون را بیفزایید و با افزودن مقدار از پیش تعیین شده از محلول بافر سدیم استات ۲M میزان pH را تقریباً به ۴/۵ برسانید. به حجم رسانده و مخلوط کنید. قبل از فتومتری برای اطمینان از احیای کامل آهن، ۴۵ min صبر کنید تا محلول ها ته نشین شوند.

۲-۲۰ بعد از ۴۵ min، جذب یا نشر درصدی را در سل های ۱ cm در ۳۸۰ nm اندازه گیری کنید. اندازه گیری ها را با منحنی استاندارد مقایسه کنید و درصد TiO_2 را به مانند Fe_2O_3 (به زیربند ۱۹-۳ مراجعه شود) محاسبه کنید.

۳-۲۰ تهیه منحنی استاندارد TiO_2

برای بشرهای ۱۰۰ ml یا ۱۵۰ ml دارای ۲۰ ml آب، میزان ۰ ml، ۱ ml، ۲ ml و ۳ ml از محلول استاندارد TiO_2 را رقیق کنید و ۲ ml از تیوگلیکولیک اسید ۲۰٪ و ۵ ml از محلول واکنشگر تیرون را بیفزایید. با pH متر، میزان pH را با افزودن محلول سدیم استات ۲M از بورت، به ۴/۵ تنظیم کنید. محلول ها را به بالن های حجم سنجی ۵۰ ml منتقل کنید، به حجم رقیق و مخلوط کنید. بعد از ۱۵، جذب یا نشر درصدی را طبق آن چه که در زیربند ۲۱-۲ توصیف شده است اندازه گیری کنید. خوانش ها را به مانند آن چه که برای Fe_2O_3 توصیف شده است (به زیربند ۱۹-۴ مراجعه شود) تصویر کنید. جذب برای ۰/۳ mg TiO_2 در حجم ۵۰ ml حدود ۱/۱۵۰ یا نشر درصدی ۷ است.

۲۱ زیرکونیم دی اکسید با روش پیروکاتشول بنفش

۱-۲۱ با استفاده از پیت ۱۰ ml (۰/۲ g) از محلول نمونه را به قیف جداکننده اسکویب^۱ ۶۰ ml، ترجیحاً مجهز به درپوش فلئوروکربن TFE منتقل کنید. ۱۰ ml از HNO_3 را بیفزایید و اگر محلول به صورت قابل توجهی گرم شده باشد، آن را تا دمای اتاق خنک کنید. ۱۰ ml از سیکلوهاگزان-TOPO را با پیت به محلول بیفزایید و زیرکونیم را با تکان دادن یا اختلاط به مدت ۱۰ min استحصال کنید. به دقت قیف جداکننده را خالی کنید و سپس صبر کنید تا لایه های مایع جدا شوند. لایه آبی را خالی کنید و دور بریزید.

1- Squibb

۱۰ ml از HNO_3 (1+1) را بیفزایید، به مدت ۲ min تکان دهید؛ صبر کنید تا لایه‌ها جدا شوند، خشک شوند و لایه اسیدی را دور بریزید. استخراجی TOPO-سیکلوهگزان را در لوله‌های سانتریفوژ دارای نوک شیشه‌ای ۱۲ ml تخلیه کنید و به مدت ۳ min تا ۵ min سانتریفوژ^۱ کنید تا به طور کامل از هر فاز آبی جدا شود.

۲-۲۱ با استفاده از پیپت خشک ۵ ml از استخراجی TOPO

سیکلوهگزان را در بالن حجم‌سنجی ۲۵ ml منتقل کنید. و به ترتیب، در عین مخلوط کردن، ۱۰ ml از الکل مطلق، ۱ ml از بنفش پیروکاتشول ۰/۰۵٪ و ۵ ml از پیریدین را از پیپت خشک بیفزایید. با الکل مطلق به حجم رقیق و مخلوط کنید. بعد از ۳۰ min، جذب یا نشر درصدی را در سل‌های ۱ cm یا ۵ cm در ۶۵۵ nm اندازه‌گیری کنید. شاهد معرف همان محلول مرجع است.

۳-۲۱ روش محاسبه

با استفاده از منحنی استاندارد، خوانش فتومترتری را به میکروگرم ZrO_2 تبدیل کنید و درصد ZrO_2 را با معادله (۸) محاسبه کنید:

$$\text{ZrO}_2, \% = [A / (B \times C)] \times 10^4 \quad (۸)$$

که در آن:

A مقدار ZrO_2 موجود در بخشی از حلال سیکلوهگزان - TOPO استخراجی بر حسب μg ؛

B مقدار نمونه موجود در نمونه محلول بر حسب g و

C کسری از TOPO-سیکلوهگزان استخراجی (برای تبدیل $\mu\text{g/g}$ ۱ از نمونه به بر حسب درصد، معادله در 10^{-4} ضرب می‌شود).

۱-۳-۲۱ مثال

ZrO_2 ۱۲ μg از موجود در ۵ ml TOPO-سیکلوهگزان استخراجی در بخشی از نمونه‌ی ۱۰ ml با معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$[12(0.2 \times 0.5)] \times 10^4 = 120 \times 10^4 = 0.012 \% \text{ ,ZrO}_2$$

که در آن:

۰/۲ نمونه در محلول نمونه ۱۰ ml، بر حسب g، و

۰/۵ کسر ۵ ml از TOPO-سیکلوهگزان استخراجی.

۴-۲۱ تهیه منحنی استاندارد ZrO_2

یک سری محلول در قیف‌های جداکننده ۶۰ ml محتوی ۰ ml، ۱ ml، ۲ ml، ۳ ml، ۴ ml و ۵ ml از ۲۰ $\mu g/ml$ از محلول استاندارد ZrO_2 را تهیه کنید. با $HNO_3(1+1)$ تا حجم ۲۰ ml رقیق کنید. زیرکن را استخراج کنید و جذب یا نشر درصدی کمپلکس رنگی را به صورت توصیف‌شده در زیربند ۲۱-۱ و زیربند ۲۱-۲ ایجاد و اندازه‌گیری کنید. محلول صفر به عنوان مرجع فتومتری مورد استفاده قرار می‌گیرد. خوانش‌ها را به صورت توصیف‌شده برای Fe_2O_3 در زیربند ۱۹-۴ تصویر کنید. منحنی استاندارد باید تهیه شود تا بتوان برای سل‌های ۱ cm و ۲ cm مورد استفاده قرار گیرد. همچنین، از آن‌جا که محلول نمونه‌های ۵ ml $TOPO$ -سیکلوهگزان استخراجی فقط دارای نیمی از ZrO_2 برداشت‌شده هستند، نمودار ۱۰ μg ، ۲۰ μg ، ۳۰ μg و ۴۰ μg از ZrO_2 را تصویر می‌کند. در سل‌های ۱ cm، حجم ۲۵ ml / ۵۰ μg باید دارای جذب تقریباً ۰٫۷ باشد؛ در سل‌های ۱ cm، حجم ۲۵ ml / ۵۰ μg باید دارای همان جذب (یا حدود نشر ۲۰٪) باشد.

یادآوری ۷- توصیه می‌شود تا میزان استاندارد ZrO_2 (۶۰ μg یا ۱۰۰ μg) حمل شود و در سراسر روش آزمون، نمونه‌ها هر بار تجزیه شوند. این امر موجب کنترل استخراج و ایجاد کمپلکس رنگی می‌شود. اگر بیش از ۵۰ μg از ZrO_2 در بخشی از ۵ ml $TOPO$ سیکلوهگزان استخراجی یافت شود، با استفاده از همان محلول نمونه، آزمون تعیین را تکرار کنید.

۲۲ تعیین Al_2O_3 با تیتراسیون کمپلکس سنجی EDTA یا CDTA

۲۲-۱ محلول نمونه معادل با ۰٫۵ g نمونه (۲۵ ml) را در بشر ۱۵۰ ml یا ۲۵۰ ml منتقل کنید. به میزان کافی EDTA یا CDTA را اضافه کنید تا مقدار اضافی تقریبی ۵ ml فراهم شود. مگنت هم‌زن را در محلول قرار دهید، محلول را هم بزنید و به آرامی میزان کافی به آن بافر سدیم استات ۲M را اضافه کنید تا pH از ۳٫۲ به ۳٫۵ افزایش یابد. محلول را تا رسیدن به جوشش آهسته گرما دهید؛ مگنت هم‌زن را در بشر باقی بگذارید. در صورت استفاده از CDTA، به مدت ۱ min و در صورت استفاده از EDTA به مدت ۵ min بجوشانید تا از کمپلکس‌شدگی کامل آلومینیوم اطمینان حاصل شود. سپس در دمای اتاق و ترجیحاً در حمام آب سرد خنک کنید.

۲۲-۲ بشر را بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار دهید. دایره‌ای از کاغذ صافی را در زیر بشر قرار دهید تا به تشخیص آشکارسازی نقطه پایانی کمک کند. محلول را هم بزنید، ۱ قطره یا ۲ قطره از نشانگر نارنجی زایلنول را بیفزایید و pH را به ۵٫۳ تنظیم کنید. با محلول روی استاندارد روی، تیتراسیون را انجام دهید تا نخستین تغییر رنگ از زرد به قرمز مایل به صورتی آشکار شود.

۲۲-۳ روش محاسبه Al_2O_3 و تصحیح برای Fe_2O_3 ، TiO_2 و غیره (ZrO_2 و MnO_2 در صورتی که تعیین شود)

تیتراسیون خالص را با تفریق تیتراسیون برگشتی روی از میلی‌لیتر روی معادل با EDTA یا CDTA استفاده شده محاسبه کنید. چون محلول روی معادل با ۰٫۵ mg Al_2O_3/ml و نمونه ۰٫۵ g تیتراسیون می‌شود، درصد تصحیح‌شده Al_2O_3 را به صورت زیر محاسبه کنید:

$$(۹) \quad ۰.۱ \times \text{تیترو روی خالص} = \text{Al}_2\text{O}_3, \% \text{ (تصحیح نشده)}$$

۲۲-۳-۱ مثال

اگر ۱۵ ml از CDTA افزوده شود (Al₂O₃ برآورد شده = ۲٪)، بنابراین:

$$\text{CDTA معادل روی } ۳.۰۳ \text{ ml} = (\text{محلول روی } ۲.۰۲ \text{ ml} = ۱ \text{ ml CDTA}) \times ۱.۵$$

اگر تیترو برگشتی روی = ۸.۸۰ ml، بنابراین:

$$\text{تصحیح نشده Al}_2\text{O}_3 = ۲.۱۵ \% = ۲.۱۵ \text{ ml} = (۳.۰۳ - ۸.۸۰)$$

برای تصحیح برای Fe₂O₃ و TiO₂:

$$\% \text{ معادل Al}_2\text{O}_3 = ۰.۶۳۷ \times (\text{Fe}_2\text{O}_3 \% + \text{TiO}_2 \%)$$

اگر Fe₂O₃ = ۰.۴۵٪ و TiO₂ = ۰.۱۸٪، بنابراین:

$$۰.۴۰ = ۰.۶۳۷ \times (۰.۴۵ + ۰.۱۸)$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = ۲.۱۱ \text{ تصحیح شده برای Fe}_2\text{O}_3 \text{ و TiO}_2 = ۲.۱۵ - ۰.۴۰$$

ZrO₂ از طریق ضرب %ZrO₂ در ۰.۴۱۳ و %MnO در ۰.۷۱۹ تصحیح می‌شود. در صورتی که مقادیر MnO و ZrO₂ تعیین شوند، معادل‌های آن‌ها برای تصحیح Fe₂O₃ و TiO₂ و کل تفریق شده از درصد تصحیح نشده از Al₂O₃ افزوده می‌شوند.

یادآوری ۸- برای فراهم کردن ۵ ml اضافه CDTA یا EDTA برای تشکیل کمپلکس کامل آلومینیوم، با استفاده از محلول نمونه معادل با ۰.۵ g، نمونه محتوی ۱.۵٪ از Al₂O₃ مستلزم ۱۲.۵ ml و نمونه محتوی ۳.۰٪ از Al₂O₃ نیز مستلزم ۲۰ ml خواهد بود. pH محلول نمونه را می‌توان با استفاده از pH متر و NH₄OH (1+1) و استیک اسید به ۵/۳ تنظیم کرد. همچنین با افزودن میزان از پیش تعیین شده‌ای از محلول بافر سدیم استات ۲M یا به صورت عملی‌تر با استفاده از نارنجی زینتول به عنوان نشانگر pH می‌توان pH را به صورت زیر تنظیم کرد: بعد از افزودن نشانگر، محلول را هم بزیند و NH₄OH (1+1) اضافه کنید تا این که نشانگر شروع به تغییر رنگ کند (pH حدود ۵.۷ تا ۶). استیک اسید را بیفزایید تا این که رنگ مجدداً زرد روشن شود. با تیتراسیون برگشتی روی ادامه دهید.

تعیین Cr₂O₃ از طریق روش‌های حجم‌سنجی یا فتومتری

۲۳ ملاحظات کلی

۲۳-۱ کروم رنگ‌دهنده اصلی است که به بسیاری از شیشه‌های تجاری سبزرنگ افزوده می‌شود. بطری‌های شیشه‌ای به رنگ سبز روشن ممکن است دارای ۰.۱٪ یا ۰.۲٪ Cr₂O₃ می‌باشد؛ سبز زمردی درخشان^۱ دارای حدود ۰.۲٪ Cr₂O₃ است. کروم اکسید نیز ممکن است به صورت هم‌رنگ‌دهنده با اکسیدهای دیگر (MnO, Fe₂O₃, NiO, CoO) تا حد ۰.۰۵٪ تا ۰.۱۰٪ مقدار داشته باشد. البته، حضور آن در شیشه‌های بی‌رنگ از ۰.۰۰۵٪ غیرمعمول است.

1- Brilliant emerald green

۲۳-۲۳ هنگامی که Cr_2O_3 در نمونه نامعلوم باشد یا تصور شود که مقدار آن کمتر از ۰/۰۵٪ است، از روش حجم‌سنجی سولفات فرو-دی کرومات استفاده می‌شود. برای مقادیر کم‌تر از ۰/۰۵٪، Cr_2O_3 به روش فتومتر و با روش دی‌فنیل کربوهیدرازید تعیین می‌شود.

۲۳-۳ مقداری کروم ممکن است به صورت یون کرومات و نیز یون کرومیک در نمونه حضور داشته باشد. برای اجتناب از افت نمونه طی آماده‌سازی یا آماده‌سازی‌های بعدی، کل کروم طی آماده‌سازی نمونه را به یون کرومیک احیا می‌کنند.

۲۴ تعیین Cr_2O_3 از طریق روش فروس سولفات - پتاسیم دی کرومات

۱-۲۴ واکنش‌ها

۱-۱-۲۴ آمونیوم پرسولفات $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$.

۲-۱-۲۴ فروس آمونیوم سولفات $(\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$

۳-۱-۲۴ مخلوط فسفریک اسید - سولفوریک اسید

مقدار ۱۵۰ ml از اسید فسفریک (H_3PO_4) و ۱۵۰ ml از اسید سولفوریک (H_2SO_4) را به ۵۰۰ ml آب بیفزایید و به حجم ۱ L برسانید. محلول KMnO_4 ، ۰/۱N را بیفزایید تا این که محلول به صورت اندکی صورتی رنگ شود و تا جوش حرارت دهید تا زمانی که یون پرمنگنات به طور کامل احیا شده باشد.

۴-۱-۲۴ محلول پتاسیم دی کرومات (۰/۰۲N تقریبی)

مقدار ۰/۹۸۰۶g از پتاسیم دی کرومات $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ را در آب حل و در بالن حجم‌سنجی به حجم ۱L به عنوان استاندارد اولیه برسانید.

۵-۱-۲۴ محلول پتاسیم پرمنگنات (۰/۱N تقریبی)

مقدار ۳/۲g پتاسیم پرمنگنات (KMnO_4) را در آب حل نموده و به حجم ۱L برسانید.

۶-۱-۲۴ محلول نقره نیترات (AgNO_3) (۲/۵g/۱۰۰ml)

مقدار ۲/۵g از نقره نیترات (AgNO_3) را در ۱۰۰ml آب حل کنید.

۷-۱-۲۴ محلول سدیم کلرید (NaCl) (۲/۵g/۱۰۰ml)

مقدار ۲۰g از سدیم کلرید (NaCl) را در ۱۰۰ml آب حل کنید.

۸-۱-۲۴ محلول واکنشگر سدیم دی‌فنیل آمین سولفونات

مقدار ۰/۱۶۰g از سدیم دی‌فنیل آمین سولفونات $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_3\text{Na})$ را در ۲۵۰ml آب حل کنید.

۲-۲۴ روش اجرای آزمون

۲-۲۴-۱ مقدار ۲/۰۰۰ g نمونه را در ظرف پلاتینی ۷۵ ml یا ۱۰۰ ml وزن کنید، با ۵ ml آب مرطوب نموده و در حین هم زدن با میله پلاستیکی یا پلاتینی، ۱۲ ml یا ۱۵ ml از HF، ۱۲ ml از HClO₄ و ۱۰ قطره H₂SO₄ ، ۷٪ را بیفزایید. تبخیر کنید تا زمانی که فلوریدها شروع به واکنش کنند، سپس با سرپوش پلاتینی بپوشانید و فقط فضای کافی را برای خروج HF باز بگذارید. هنگامی که واکنشها کامل شد، آن را خنک نموده و سرپوش و دیواره‌های ظرف را بشویید و تبخیر کنید تا این که بخارهای بسیار خفیفی از HClO₄ ایجاد شود. ۵ ml از ۵٪ H₃BO₃ را بیفزایید و دوباره تبخیر کنید تا بخار خفیفی ایجاد شود.

یادآوری ۹- در هیچ زمانی طی آماده‌سازی نمونه، نباید پرکلریک اسید تا نقطه‌ای گرم شود که کروم به یون کرومات اکسید شود. این امر در صورتی مشهود است که رنگ محلول نمونه به نارنجی تغییر کند. اگر چنین حالتی رخ دهد، مقداری کلرید کرومیل تشکیل می‌شود و با تبخیر خارج می‌شود. خروج کامل فلورید ضرورت ندارد. چون اثری از کمپلکس بوریک اسید در محلول نمونه باقی می‌ماند، تبخیر بسیار کم HClO₄ کافی است.

۲-۲۴-۲ نمونه را خنک کنید، به بشر ۴۰۰ ml منتقل و تا ۲۰۰ ml رقیق کنید. ۲ مهره تا ۳ مهره شیشه‌ای یا سنگ جوشان و ۱۰ قطره از محلول KMnO₄ ، ۰/۱N را بیفزایید، بپوشانید و تا رسیدن به جوشش گرم کنید. بشر را از منبع گرما بردارید تا این که جوشش رفع شود. ۱ ml از محلول AgNO₃ و ۳g از آمونیوم پرسولفات را بیفزایید. بشر را پوشیده نگهدارید تا از افت مکانیکی جلوگیری شود. به مدت ۱۰ min تا ۱۲ min بجوشانید (محلول باید به رنگ قرمز گل سرخی ناشی از اکسیداسیون منگنز را تشکیل دهد). ۱۰ ml از محلول NaCl را بیفزایید و ۱۰ min تا ۱۲ min دیگر بجوشانید تا پرمنگنات احیا شود و نقره رسوب کند. آن را از روی حرارت بردارید و تا دمای اتاق خنک کنید.

۲-۲۴-۳ مقدار ۱۰ میلی لیتر از مخلوط H₃PO₄-H₂SO₄ و ۰/۱۰۰۰ g از فروس آمونیوم سولفات را بیفزایید و به آرامی هم بزنید تا حل شود. ۱ ml از شناساگر را بیفزایید و یون فروی اضافی را با دی کرومات استاندارد تیتتر کنید تا این که رنگ آبی ارغوانی به مدت ۰/۵ min تا ۱ min پایدار شود. آن را به صورت V₂ ثبت کنید. ۰/۱۰۰۰ g از فروس آمونیوم سولفات را وزن کنید و به ۲۰۰ ml از محلول محتوی ۱۰ ml از HClO₄ و ۱۰ ml از مخلوط H₃PO₄-H₂SO₄ بیفزایید. مثل قبل تیتتر کنید و به صورت V₁ ثبت نمایید.

۴-۲-۲۴ روش محاسبه

درصد Cr₂O₃ را با معادله (۱۰) محاسبه کنید.

$$\text{Cr}_2\text{O}_3, \% = (V_1 - V_2) \times 0.05068 / 2 \quad (10)$$

۲۵ تعیین Cr₂O₃ با روش دی فنیل کربوهیدرازید

۱-۲۵ ملاحظات کلی

۱-۱-۲۵ حداکثر میزان Cr_2O_3 را که می‌توان با روش توصیف شده تعیین کرد حدود $70 \mu g$ در حجم $50 ml$ است. اگر میزان معلوم یا مشکوک بزرگ‌تر از 0.07% باشد، محلول نمونه از نمونه تهیه شده را بردارید که از $70 \mu g$ برای فتومتری فراتر نرود. اگر میزان معلوم یا مشکوک کمتر از 0.005% باشد، نمونه 2 گرمی تهیه کنید.

۲-۱-۲۵ ظروف شیشه‌ای یا پلاتینی باید به طور کامل عاری از آلودگی‌های سطحی باشد. احتراق با پتاسیم بی سولفات موجب تمیز شدن پلاتین می‌شود و جوشانیدن HCl در ظروف شیشه‌ای موجب پاک شدن سطوح شیشه‌ای از کروم می‌شود.

۲-۲۵ واکنشگرها

۱-۲-۲۵ محلول استاندارد کرومات ($1 ml = 0.1 mg Cr_2O_3$)

مقدار $0.1936 g$ پتاسیم دی کرومات ($K_2Cr_2O_7$) را وزن کرده و در بالن $1 L$ حل کنید و به حجم برسانید. محلول‌های استاندارد محتوی $10 \mu g$ از Cr_2O_3/ml و $1 \mu g$ از Cr_2O_3/ml را در صورت نیاز به صورت تازه برای این محلول تهیه کنید.

۲-۲-۲۵ محلول دی فنیل کربوهیدرازید (0.25% وزن در حجم)

مقدار یک گرم از واکنشگر را در $400 ml$ استون حل کنید. در بطری درپوش‌دار شیشه‌ای در فضای تیره خنک (ترجیحاً یخچال) نگهداری کنید. این واکنشگر به صورت منطقی پایدار است. البته، توصیه می‌شود آن را هر ۳ هفته تا ۴ هفته با محلول کرومات استاندارد ($10 \mu g$ یا $20 \mu g$ از Cr_2O_3) آزمون کنند.

۳-۲-۲۵ محلول پلی فسفات (تقریباً 10% وزن حجمی برای کمپلکس‌سازی آهن)

مقدار g (61.04 ± 0.12) از سدیم فسفات، دی بازیک (Na_2HPO_4) و g (61.04 ± 0.12) از سدیم فسفات، مونوبازیک ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) را در ظرف پلاتینی $100 ml$ یا $125 ml$ وزن کنید (اگر ظرفی در این اندازه موجود نباشد، می‌توان وزن کمتری را تهیه کرد). به خوبی مخلوط کنید و با افزایش آهسته دمای مشعل گازی گداخت را انجام دهید تا این که مذاب به رنگ قرمز گیلاسی درآید و تنها چند حباب باقی بماند. ظرف را (با انبرک‌های با نوک پلاتینی) از مشعل بردارید و مذاب را تکان دهید تا لایه مایع نازک شود. هنگامی که کل رنگ مذاب به خاطر گرما از بین برود، ظرف را تا نیمه در تشتک آب سرد فرو ببرید. جرم حاصله باید شفاف یا فقط اندکی کدر باشد. هنگامی که خنک شد، آن را در $100 ml$ آب سرد حل کنید و ذخیره نمایید.

۴-۲-۲۵ محلول پتاسیم پرمنگنات (1%)

محلول تقریبی 1% با وزن حجمی ($0.3 N$) را تهیه کنید.

۵-۲-۲۵ محلول سدیم آزید (1%)

محلول با وزن حجمی 1% را در آب تهیه کنید.

۶-۲-۲۵ سولفوریک اسید (۳M)

مقدار ۸۴ ml از H_2SO_4 (تقریباً ۹۸٪) را در ۳۵۰ ml آب بیفزایید، خنک کنید، به ۵۰۰ ml در بالن حجم‌سنجی رقیق کنید و در بطری با درپوش شیشه‌ای نگهداری نمایید.

۷-۲-۲۵ سولفوریک اسید (۳ M)

عمل آوری شده برای حذف مواد احیاشده. این محلول باید برای تهیه منحنی‌های استاندارد به کار رود. اسید رقیق شده را به صورت توصیف شده در زیربند ۶-۲-۲۵ آماده کنید، بجز اینکه قبل از به حجم رساندن، ۱٪ محلول $KMnO_4$ را به صورت قطره قطره بیفزایید تا محلول صورتی رنگ شود. گرما دهید تا این که کل پرمنگنات احیا شود. خنک کنید، به حجم رسانده و در بطری با درپوش شیشه‌ای نگهداری کنید.

۳-۲۵ روش اجرای آزمون

۱-۳-۲۵ مقدار ۱/۰۰۰ g یا ۲/۰۰۰ g از نمونه وزن شده را در ظرف پلاتینی ۷۵ ml یا ۱۰۰ ml ریخته و نمونه را به صورتی که در ۱۲-۱ توصیف شده است با H_2SO_4 آماده‌سازی کنید. ۲۰ ml از HCl (1+1) را در بازمانده خشک بیفزایید و هضم کنید تا سولفات‌ها حل شوند (به حضور باریم سولفات، در صورت وجود، توجه نکنید). به بشر ۲۵۰ منتقل کنید، تا ۱۵۰ رقیق کنید، تا جوش حرارت دهید و با اضافه کردن ۴ قطره تا ۵ قطره اضافه، R_2O_3 را با NH_4OH (قرمز متیل) رسوب دهید. به آرامی به مدت ۲ min بجوشانید و از میان کاغذ صافی بافت درشت (زبر) ۹ cm صاف کنید؛ بشر را صیقل نزنید. ۳ بار تا ۴ بار با محلول خنثای داغ ۲٪ NH_4Cl بشویید. مایع زیر صافی را دور بریزید. کاغذ و رسوب را جهت رسوب‌گذاری به بشر منتقل کنید، ۱۰ ml از HCl (1+1) را بیفزایید و کاغذ را مرطوب کنید. ۱۰ ml آب را بیفزایید، بشر را بشویند، به مدت ۵ min هضم داغ را انجام دهید. در صورتی که نیاز به گرفتن بخشی از محلول باشد، از طریق کاغذ صافی بافت متوسط ۹ cm در بشر ۱۰۰ ml یا بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml صاف کنید. ۴ بار با آب داغ بشویید؛ در بین شستشوها صبر کنید تا آب از روی صافی به خوبی از آن خارج شود.

۲-۳-۲۵ مقدار ۲ ml از $3H_2SO_4M$ را در محلول نمونه (یا محلول محتوی کمتر از ۷۰ μg Cr_2O_3 در بشر ۱۰۰ ml) بیفزایید و تبخیر کنید تا فقط بخارهای قابل تشخیص از H_2SO_4 ایجاد شود. اگر محلول در اثر باقی‌مانده‌های ماده آلی به صورت رنگی در بیاید، با احتیاط ۵ قطره تا ۱۰ قطره HNO_3 را اضافه کنید و مجدداً تبخیر کنید تا بخار خفیفی از H_2SO_4 ایجاد شود. خنک کنید، دیواره‌های بشر را بشویید و مجدداً تبخیر کنید تا بخارهای قابل تشخیص ایجاد شود تا این که HCl به طور کامل خارج شود.

۳-۳-۲۵ شاهد واکنشگر را برای مرجع فتومتری تهیه کنید، ولی در این مرحله رسوب‌گذاری با NH_4OH (به زیربند ۱-۳-۲۵ مراجعه شود) را حذف کنید (اگر ظروف شیشه‌ای یا پلاتینی تمیز باشند، واکنشگر شاهد نباید از Cr_2O_3 به از ۱ μg بیشتر شود).

۴-۳-۲۵ مقدار ۲۰ ml آب، ۲ مهره تا ۳ مهره شیشه‌ای یا سنگ جوشان و ۵ قطره از محلول $KMnO_4$ ، ۱٪ را بیفزایید، بشویند و محلول را گرما دهید تا بجوشد. به مدت ۲۰ min آن را در حالت جوش ملایم نگهدارید؛ در صورت ضرورت، محلول اضافی $KMnO_4$ را برای حفظ مقدار اضافی بیفزایید و برای حفظ

حجم، آب داغ را اضافه کنید. به آهستگی خنک کنید، هر بار یک قطره از محلول سدیم آزید را اضافه کنید و به مدت ۲۰ s بین قطره‌ها به هم بزنید تا این که KMnO_4 اضافی احیا شود. بلافاصله در حمام آب خنک آن را خنک کنید. ۱ ml از محلول پلی فسفات را بیفزایید و محلول را به بالن حجم‌سنجی ۵۰ ml بیفزایید. تا ۴ ml رقیق کنید. ۲ ml از محلول دی فنیل کربوهیدرازید را بیفزایید و مخلوط کنید.

۲۵-۳-۵ بعد از ۱۰ min، جذب درصدی یا عبور را در ۵۴۰ nm در سل‌های ۵ cm برای کمیت‌های ۱۵ μg از Cr_2O_3 یا کمتر اندازه‌گیری کنید یا برای کمیت‌های بزرگ‌تر از ۱۵ μg، آن را در سل‌های ۱ cm اندازه‌گیری کنید.

۲۵-۳-۶ روش محاسبه

با مراجعه به منحنی استاندارد مناسب و محاسبه درصد Cr_2O_3 با معادله (۱۱)، اندازه‌گیری فتومتری را به میکروگرم Cr_2O_3 تبدیل کنید:

$$\text{Cr}_2\text{O}_3, \% = (A/B) \times 10^{-4} \quad (11)$$

که در آن:

A Cr_2O_3 یافت شده در محلول نمونه، بر حسب μg، و

B میزان نمونه معرفی شده با محلول نمونه (یا در بخشی از مایع)، بر حسب g. (برای تبدیل ۱ μg/g نمونه به درصد، این معادله در 10^{-4} ضرب می‌شود).

۲۵-۳-۷ تهیه منحنی‌های استاندارد

۲ ml سولفوریک اسید ۳M عمل‌آوری شده با پرمنگنات، ۱ ml از محلول پلی فسفات و ۰ ml، ۲ ml، ۵ ml، ۱۰ ml و ۱۵ ml از ۱ μg از محلول کرومات استاندارد $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ml}$ را به یک سری بالن‌های حجم‌سنجی ۵۰ ml محتوی ۲۰ ml آب بیفزایید. ۲ ml مخلوط دی فنیل کربوهیدرازید را بیفزایید، به حجم رقیق و مخلوط کنید. بعد از ۱۰ min، جذب یا نشر درصدی را در سل‌های ۵ cm در ۵۴۰ nm اندازه‌گیری کنید؛ محلول صفر به عنوان مرجع فتومتری مورد استفاده قرار می‌گیرد. سری‌های دیگری از بالن‌ها را به صورت بالا تهیه کنید و ۰ ml، ۱ ml، ۲ ml، ۵ ml و ۷ ml از محلول کرومات استاندارد $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ml}$ را بیفزایید. کمپلکس رنگی را ایجاد کنید و به مانند سری‌های اول اندازه‌گیری‌های فتومتری را انجام دهید اما از سل‌های ۱ cm استفاده کنید. خوانش‌های فتومتری را به صورت توصیف شده برای Fe_2O_3 تصویر کنید. منحنی اول نشان‌دهنده میزان Cr_2O_3 در غلظت‌های صفر تا ۱۵ μg/۵۰ ml در سل‌های ۵ cm است؛ منحنی دوم نشان‌دهنده میزان Cr_2O_3 در غلظت‌های صفر تا ۷۰ μg/۵۰ ml در سل‌های ۱ cm است؛

تعیین MnO از طریق روش اکسیداسیون پریدات

۲۶ ملاحظات کلی

۲۶-۱ منگنز به صورت MnO در بیشتر شیشه‌های سودالایم، معمولاً به میزان ۰/۰۰۱٪ تا ۰/۱٪ یافت می‌شود. تنها برخی از شیشه‌های رنگی خاص ممکن است دارای MnO بیش از ۰/۱٪ باشند. تنها کروم و مقادیر زیاد آهن موجب تداخل می‌شوند. در نبود کروم (کمتر از ۰/۱٪)، جذب محلول رنگی در ۵۲۵nm اندازه‌گیری می‌شود. اگر Cr₂O₃ بیش از این میزان باشد، اندازه‌گیری در ۵۴۵ nm انجام می‌شود؛ جذب در ۵۴۵ nm کمتر از ۵۲۵ nm است اما همچنان برای فتومتری مطلوب می‌باشد. تداخل آهن جدی نیست. اگر Fe₂O₃ در نمونه از ۰/۵٪ بیشتر باشد، جذب خفیف آهن را می‌توان با افزودن مقدار مشابهی از واکنشگر شاهد جبران کرد.

۲۷ واکنشگرها

۲۷-۱ منگنز، محلول استاندارد: (محلول ذخیره) (۱ml تقریباً ۱mg MnO)

تقریباً ۰/۷۷۵g از فلز منگنز خالص را به دقت وزن کنید و در ۱۰ ml تا ۱۵ ml از HNO₃ با حرارت دادن حل کنید. هنگامی که فلز حل شده باشد، تا حدود ۵۰ ml رقیق کنید و بجوشانید تا اکسیدهای نیتروژن حذف شوند. خنک و تا ۱L رقیق کنید (Mn × ۱,۲۹۱۲ = MnO)

۲۷-۲ منگنز، محلول استاندارد رقیق A (۱ ml = ۰/۱ mg MnO)

مقدار تقریبی از محلول ذخیره (مطابق زیربند ۲۷-۱) را به ۱L معادل با ۰/۱mg/ml رقیق کنید.

۲۷-۳ منگنز، محلول استاندارد رقیق B (۱ ml = ۰/۰۱ mg MnO)

۱۰۰ ml از محلول منگنز استاندارد A را به ۱L رقیق کنید.

۲۷-۴ پتاسیم پریدات (KIO₄).

۲۸ روش اجرای آزمون

۲۸-۱ یک گرم از شیشه را در ظرف پلاتینی ۵۰ ml تا ۷۵ ml وزن کنید. ۲ ml آب، HF به میزان ۵ ml تا ۶ ml و HClO₄ به میزان ۵ ml تا ۶ ml را اضافه کنید و طبق زیربند ۱۲-۱-۱ ادامه دهید. تا نزدیک خشک شدن تبخیر کنید اما در زمانی که نمک‌ها همچنان مرطوب هستند آن را از منبع گرمایش بردارید. بازمانده را در ۱۰ ml از HNO₃ و ۱۰ ml آب حل کنید. محلول نمونه را به بشر ۱۰۰ ml یا ۱۵۰ ml منتقل و به ۴۰ ml رقیق کنید. ۱ ml از H₃PO₄، ۲ تا ۳ مهره شیشه یا تراشه جوشان و ۰/۳g از KIO₄ را بیفزایید. بشر را بجوشانید و تا جوشش گرما دهید. به آرامی به مدت ۲۰ min بجوشانید. خنک کنید، به بالن حجم‌سنجی ۵۰ ml انتقال دهید و با آب عاری از مواد احیاکننده به حجم رقیق کنید.

یادآوری ۱۰- برخی آبها (به ویژه آبهای مقطر) دارای مواد احیا کننده هستند. در این موارد، ۱۰ ml از HNO_3 و ۱g از KIO_4 را به ۴۰۰ ml آب در بالن در حال جوشش اضافه کنید و برای حدود ۵ min بجوشانید. قبل از استفاده خنک کنید. در صورت وجود می توان از آب دوبار مقطر شده استفاده می شود که استفاده از آن اولویت دارد.

۲۸-۲ واکنشگر شاهد را تهیه کنید. آن را در سراسر روش کار حمل کنید و به عنوان محلول مرجع فتومتری از آن استفاده کنید.

۲۸-۳ جذب یا نشر درصدی را در ۵۲۵ nm در غیاب کروم یا در ۵۷۵ nm در صورت وجود کروم اندازه گیری کنید. با منحنی استاندارد مناسب مقایسه کنید. برای مقادیر ۰.۱٪ تا ۱.۰٪ از MnO یا کم تر، اندازه گیری در سل های جذبی ۵ cm انجام می شود؛ برای مقادیر بیش تر از ۱.۰٪، اندازه گیری در سل های ۱cm انجام می شود.

یادآوری ۱۱- در حجم ۵۰ ml، و با سل های جذبی ۱ cm، ۱.۵ mg از MnO جذبی در حدود ۰.۹۵۰ را به دست می دهد. اگر جذب بیش از این باشد، محلول مناسبی را می توان گرفت و با آب رقیق کرد (یادآوری ۱۰) و جذب محلول را اندازه گیری کرد. بالعکس، نمونه کوچک تری را می توان گرفت و تجزیه را تکرار کرد.

۲۸-۴ روش محاسبه

درصد MnO را با معادله (۱۲) محاسبه کنید:

$$\text{MnO, \%} = \frac{\text{mg MnO}}{\text{نمونه wt}} \times 0.1 \quad (12)$$

۲۹ تهیه منحنی (های) استاندارد

۲۹-۱ برای ۰.۰۰۰٪ تا ۰.۱٪ MnO :

۲۹-۱-۱ مقدار ۰ ml، ۲ ml، ۴ ml، ۶ ml، ۸ ml و ۱۰ ml از محلول استاندارد رقیق شده B (۱ ml = ۰.۱ mg MnO) را به یک سری از بشرهای ۱۰۰ ml یا ۱۵۰ ml اضافه کنید. ۱۰ ml از HNO_3 و ۱ ml از H_3PO_4 را اضافه کنید و به ۴۰ ml رقیق کنید. ۰.۳g از KIO_4 را اضافه کنید و طبق زیربند ۲۸-۱ ادامه دهید.

۲۹-۱-۲ در ۵۲۵ nm و ۵۴۵ nm در سل های جذبی ۵ cm اندازه گیری کنید. هر دو منحنی را در یک ورقه گراف تصویر کنید. جذب بر روی کاغذ نمودار خطی و نشر درصدی بر روی کاغذ نیمه لگاریتمی تصویر می شود. محلول ۰.۱۰۰٪ Mn به عنوان مرجع فتومتری استفاده می شود.

۲۹-۲ برای ۰.۱٪ تا ۱.۵٪

۰ ml، ۱ ml، ۲ ml، ۵ ml، ۱۰ ml و ۱۵ ml از محلول استاندارد رقیق (۱ ml = ۰.۱ mg MnO) را به سری بشرهای ۱۰۰ ml یا ۱۵۰ ml اضافه کنید. به استثنای استفاده از سل های جذبی ۱ cm برای اندازه گیری های فتومتری، به صورت توصیف شده در زیربند ۲۹-۱ ادامه دهید.

تعیین Na_2O با روش روی استات اورانیل و K_2O با روش تترافیل بورات

۳۰ واکنشگرها

۱-۳۰ محلول شستشوی الکلی، اسیدی شده

مقدار ۴۰۰ ml از اتیل الکل ۹۵٪ را به بطری درپوش دار شیشه‌ای یا بالن ۵۰۰ ml منتقل کنید، ۴ ml از استیک اسید و حدود ۲ g از رسوب سدیم روی اورانیل استات را بیفزایید. آن را ۱۵ min با هم‌زن مغناطیسی به هم بزنید. برای استفاده، از میان صافی شیشه‌ای از نوع بوخنر با تخلخل متوسط صاف کنید. محلول صاف شده در صورتی که در جای تاریک نگهداری شود برای چند روز تا یک هفته پایدار است. محلول نگهداری شده در رسوب تا حدی پایدارتر است. اگر رسوب بر روی دیواره‌های محفظه ظاهر شود، محلول را دور بریزید و محلول تازه‌ای را تهیه کنید. الکل واکنشگر (۹۵ قسمت الکل 3A، ۵ قسمت ایزوپروپیل‌الکل، (حجمی/ حجمی) مناسب است. البته، اگر قبل از آماده‌سازی به صورت «مطلق» یا «بی‌آب» نشانه‌گذاری شود، ۵ ml آب را به هر ۹۵ از الکل واکنشگر مطلق مورد استفاده اضافه کنید.

۲-۳۰ محلول شستشوی پتاسیم

محلول اشباع از آب پتاسیم تترافیل بور را به صورت زیر تهیه کنید: ۴۰۰ mg تا ۵۰۰ mg از را به بشر ۱۵۰ ml اضافه کنید و تا ۵۰ ml رقیق نمایید. ۲ ml از HCl را اضافه کنید و تا ۵°C در حمام یخ خنک کنید. به صورت توصیف شده در ۱-۳۳ رسوب دهید و صاف کنید و سه تا چهار بار با آب بشویید. رسوب را به بالن بطری با سرپوشش شیشه‌ای بالن ۵۰۰ ml منتقل کنید. تقریباً به طور کامل با آب پر کنید و به مدت ۱۵ min هم بزنید. قبل از استفاده از طریق صافی شیشه‌ای با تخلخل ریز صاف کنید. محلول شستشو در دمای اتاق مورد استفاده قرار می‌گیرد و در صورتی که در رسوب نگهداری شود حداقل به مدت ۳ ماه پایدار است.

۳-۳۰ محلول پتاسیم تترافیل بور (۱٪)

مقدار ۵g از معرف پتاسیم تترافیل بور $(\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$ را در ۵۰۰ ml آب حل کنید (محلول احتمالاً به طور کامل شفاف نخواهد بود). ۱۰ mg تا ۲۰ mg کلرید آلومینیوم $(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ را بیفزایید و حل کنید. ۱ ml از شناساگر فنل فتالین ۰٫۱٪ را بیفزایید و به صورت قطره‌ای محلول ۱ N NaOH را اضافه کنید تا محلول عیناً به رنگ صورتی شود. ۱۰ min تا ۱۵ min صبر کنید تا محلول جا بیفتد و از طریق کاغذ صافی بافت درشت (زبر) بزرگ صاف کنید. محلول اندکی قلیایی در بطری پلی‌اتیلن نگهداری شود و اگر در یخچال باشد، حداقل برای سه ماه پایدار است.

۴-۳۰ واکنشگر روی اورانیل استات

برای تقریباً ۲L از محلول، ۲۰۰ g از اورانیل استات $(\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ و ۵۵۴g از روی استات $(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ را در بشر یا بالن ۳ L یا ۴ L وزن کنید. ۱۷۴۶ ml آب و ۵۴ ml استیک اسید اضافه کنید. هم بزنید و گرما دهید تا محلول شفاف یا تقریباً شفاف شود (معمولاً هنگامی که دما به حدود ۷۰°C

رسیده باشد). صفحه داغ هم‌زن مغناطیسی برای این منظور مناسب است. هنگامی که محلول کامل شود، آن را به دمای اتاق، ترجیحاً به دمای 22°C تا 23°C خنک کنید. سپس در حین هم‌زدن محلول، ۲g رسوب سدیم روی اورانیل استات حل شده در ۲۰ ml آب داغ محتوی چند قطره استیک اسید را اضافه کنید. اگر رسوب موجود نباشد، ۲۰ ml محلول محتوی ۵mg تا ۱۰mg را می‌توان به جای آن استفاده کرد. به مدت ۱h هم بزنید و به بطری پلی‌اتیلن منتقل کنید. محلول را می‌توان بدون نگهداری بیش‌تر صاف کرده و از آن استفاده کرد. از طریق صافی شیشه‌ای تخلخل متوسط صاف و در بطری پلی‌اتیلن (قیف ۱۵۰ ml نوع بوختر برای این منظور مناسب است) نگهداری کنید. در صورتی که محلول صاف‌شده در دمای اتاق نگهداری شود نیازی به برگرداندن آن به بطری محتوی رسوب نیست.

۳۱ آماده‌سازی نمونه

۳۱-۱ یک گرم از نمونه را در ظرف پلاتینی ۵۰ ml یا ۷۵ ml وزن و با ۱ ml تا ۲ ml آب مرطوب کنید و ۵ تا ۶ ml از HF و ۶ ml تا ۷ ml از HClO_4 را اضافه کنید. به صورتی که در مورد تعیین BaO توضیح داده شده است، اقدام کنید (به زیربند ۱۲-۱-۱ مراجعه شود). هنگامی که نمک‌ها خشک شوند، آن‌ها را در ۱۵ ml آب داغ و ۴ ml از HCl حل کنید. به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml منتقل کنید. اگر حالت ابری‌مانند در نمونه حل شده ادامه داشته باشد، به احتمال زیاد به دلیل انحلال‌ناپذیری باریم سولفات است. در این مورد، تکه‌ای از خمیر کاغذ را اضافه کنید و آن را از طریق کاغذ صافی ۷ cm در بالن حجم‌سنجی صاف کنید. با آب داغ بشویید. محلول را در دمای اتاق خنک کنید و به حجم برسانید.

۳۲ تعیین Na_2O

۳۲-۱ به دقت ۵ ml (0.105g) محلول نمونه را برای نمونه‌های محتوی بیش از ۸٪ Na_2O یا ۱۰ ml (0.10g) محلول نمونه را برای کمتر از ۸٪ Na_2O ، را به در ظرف پلاتینی ۵۰ ml منتقل کنید. ۵ قطره تا ۶ قطره HClO_4 را اضافه کنید و تبخیر کنید تا خشک شود. خنک کنید. بازمانده را به دقت با ۱ ml آب حل کنید. ۱۰ ml واکنشگر روی اورانیل استات را اضافه کنید. افزودن باید با استفاده از پیپت انجام شود. نمونه را برای ۱۲min تا ۱۵min با هم‌زننده کم‌سرعت (حدود ۳۵۰rpm) هم بزنید.

۳۲-۲ به وسیله فیلتر شیشه‌ای متخلخل با تخلخل متوسط یا بوته چینی صافی، صاف کنید. رسوب را به کمک آشکارساز و واکنشگر روی اورانیل استات به عنوان محلول شستشو منتقل کنید. هنگامی که تمام رسوب منتقل شود، سه بار تا چهار بار با قسمت‌های ۲ ml از معرف، چهار بار یا پنج بار با محلول شستشوی الکل و دو بار با بخش‌های ۲ ml از اتر بشویید. به مدت ۱min صبر کنید تا بوته بر روی فلاسک صاف‌کننده باقی بماند. قسمت خارجی بوته را با تکه‌ای از دستمال جیر مرطوب پاک کنید. آن را به مدت ۳۰min در خشکانه قرار دهید و وزن کنید.

یادآوری ۱۲- هم‌زدن کافی برای رسوب کامل سدیم ضرورت دارد. این امر را می‌توان با استفاده از میله‌هایی با آرایش مناسب انجام داد. برای استفاده با ظرف‌های نیمه‌گرد پلاتینی ۵۰ ml، میله‌ای با قطر ۴ mm به طول ۹۰ mm تا ۹۵ mm با

خمش ۳۰ mm از یک انتها و در زاویه ۱۲ mm از حالت قائم کافی است. رسوب باید طی هم زدن به خوبی معلق شود. «کپه شدگی کوچک» مستقیماً در زیر هم‌زننده معمولاً مضر نیست اما اگر رسوب در امتداد محیط کف ظرف بماند، هم زدن کافی نیست. سرعت هم‌زننده باید به حدود ۳۵۰ rpm تنظیم شود.

۳-۳۲ روش محاسبه

درصد Na_2O را با معادله (۱۳) و معادله (۱۴) حساب کنید:

$$\text{Na}_2\text{O}, \% = \text{wt} \times 0.403 \times 100 \quad \text{برای } 0.5 \text{ g محلول نمونه} \quad (13)$$

$$\text{Na}_2\text{O}, \% = \text{wt} \times 0.2015 \times 100 \quad \text{برای } 1.0 \text{ g محلول نمونه} \quad (14)$$

۳۳ تعیین K_2O

۳۳-۱ مقدار ۵۰ ml (۰.۵۰ g) محلول نمونه نمونه را به بشر ۱۵۰ ml انتقال دهید (اگر پتاسیم مورد انتظار بیش از ۰.۵٪ K_2O باشد، محلول نمونه معادل با ۰.۲ g را بگیرید، معادل با ۲ ml اضافه کنید و به ۵۰ ml رقیق کنید). در حمام آب یخ قرار دهید و به 5°C خنک کنید. ۲۵ ml واکنشگر سدیم تترافنیل بور که به 5°C خنک شده است اضافه کنید. مخلوط کنید و صبر کنید تا به مدت ۱۰ min در حمام سرد ته نشین شود. در شیشه متخلخل با تخلخل ریز وزن شده یا بوته صافی چینی صاف کنید. به دقت بشر را صیقل بزنید و رسوب را سه تا چهار بار با بخشهای ۵ ml از محلول شستشو بشویید. چون محلول شستشو با نمک پتاسیم اشباع شده است، از آن در دمای اتاق استفاده می‌شود. در دمای 110°C تا 120°C به مدت ۱ h خشک کنید، خنک کنید و وزن نمایید.

۳۳-۲ روش محاسبه

درصد K_2O را با معادله (۱۵) حساب کنید:

$$\text{K}_2\text{O}, \% = \text{wt} \times (0.13145 \times 100) / \text{نمونه wt} \quad (15)$$

تعیین SO_3 (گوگرد کل)

۳۴ ملاحظات کلی

۳۴-۱ پیش فرض تعیین سولفورتری اکسید این است که کلیه گوگرد موجود در نمونه به صورت یون سولفات حضور دارد. این شرایط معمولاً برای شیشه‌های «فلینت» و «سبز» برقرار است. البته، شیشه‌های «کهربایی» یا قهوه‌ای معمولاً دارای یون سولفید هستند و آماده‌سازی معمولی نمونه مستلزم افت گوگرد به صورت سولفید هیدروژن است. بنابراین باید تمهیداتی برای داشتن اکسیدان مناسب طی انحلال شیشه برقرار شود. هنگامی که نمونه دارای گوگرد سولفیدی (S) باشد، تخمین گوگرد سولفات از طریق تعیین S و تصحیح

گوگرد کل به صورت SO_3 برای مقدار یافت شده انجام می‌شود. دومین نکته‌ای که باید مورد ملاحظه قرار بگیرد آن است که رسوب اولیه $BaSO_4$ معمولاً آنقدر ناخالص است که امکان تجزیه دقیق بدون خالص‌سازی و رسوب مجدد وجود ندارد.

۳۵ روش اجرای آزمون

۳۵-۱ مقدار ۳g از نمونه را وزن نموده و در ظرف پلاتینی ۱۲۵ml بریزید و سپس آن را با ۵ ml آب خیس کنید، ۵ml از $HNO_3(1+1)$ اشباع با بور را بیفزایید و سپس به آهستگی و در حالی که با میله پلاتینی هم می‌زنید، ۱۵ml تا ۲۰ml از HF را اضافه کنید. اگر نمونه از شیشه کهربایی-سولفیدی باشد، قبل از افزودن HF، ظرف را در تشتک کم‌عمق آب سرد قرار دهید تا نمونه به آهستگی متلاشی شود. بعد از ۵ min، تبخیر را ادامه دهید. تبخیر کنید تا خشک شود. خنک کنید، آن را با سرپوش پلاتینی بپوشانید و ۱۵ ml از $HClO_4$ را اضافه کنید؛ گرما دهید تا به آهستگی بخار کند، ظرف را تقریباً پوشیده نگه‌دارید و فقط اندکی فضا را باز بگذارید که برای خروج HF کافی باشد. هنگامی که کل واکنش پایان یابد، خنک کنید و سرپوش و دیواره‌های ظرف را با آب داغ بشویید، مخلوط کنید و تبخیر کنید تا بخارهای متراکمی ایجاد شود. خنک کنید، ۵ ml از H_3BO_3 اشباع را اضافه کنید و تبخیر کنید تا بخش عمده اسید خارج شود. هر از گاهی آن را هم بزینید تا پوسته‌های نمکی شکسته شوند.

۳۵-۲ خنک کنید، ۳۰ml آب گرم و ۱ml HCl از آن را اضافه کنید، برای چند دقیقه هضم کنید و به بشر ۲۵۰ml منتقل کنید. اگر باریم وجود داشته باشد، محلول دارای مقداری $BaSO_4$ است که در این مورد، به دقت ظرف پلاتینی را با تکه‌ای از خمیر کاغذ صیقل دهید و به محلول نمونه منتقل کنید. محلول را به ۱۵۰ ml رقیق کنید، تا جوشش گرما دهید و به آرامی ۱۰ ml از محلول $BaCl_2$ ۱۰٪ را اضافه کنید. به صورت پوشیده به مدت ۳۰ min هضم را انجام دهید و برای ۲ ساعت یا تمام مدت شب خنک کنید. رسوب را برای کاغذ صافی بافت ریز (نرم) ۷ cm یا ۹ cm صاف کنید، به دقت تمام رسوب را به کمک تکه‌ای از خمیر کاغذ به صافی منتقل کنید. ۳ بار یا ۴ بار با آب سرد بشویید؛ مایع زیر صافی را دور بریزید.

۳۵-۳ کاغذ را به بوته پلاتینی منتقل کنید، نیمسوز کنید و در دمای حدود $700^\circ C$ تا $800^\circ C$ به مدت ۳۰ min مشتعل نمایید. خنک کنید، ۱ g از Na_2CO_3 را اضافه کنید، رسوب و را با انتهای پهن میله شیشه‌ای مخلوط کنید، به دقت ذرات چسبیده را به درون بوته برس بزینید و آن را در گرمای متوسط به مدت ۵ min تا ۱۰ min ذوب کنید. خنک کنید، ۲۰ ml آب داغ را اضافه نمایید و به صورت داغ هضم کنید تا این که مذاب به طور کامل تفکیک شود. از طریق کاغذ متوسط ۷ cm به درون بشر ۱۵۰ ml صاف کنید و چهار یا پنج بار با Na_2CO_3 سرد ۰/۵٪ بشویید. کاغذ و رسوب را دور بریزید.

۳۵-۴ بشر را بپوشانید، نشانگر قرمز متیل و سپس HCl را به صورت قطره‌ای اضافه کنید و همزمان هم بزینید تا این که محلول اسیدی شود. ۰/۵ ml بیشتر را اضافه کنید، تا ۱۰۰ ml رقیق کنید و تا جوشیدن گرما دهید تا CO_2 از آن خارج شود. به آهستگی ۲ ml تا ۳ ml از محلول $BaCl_2$ ۱۰٪ را همراه با هم زدن اضافه کنید و به مدت ۳۰ min هضم داغ را انجام دهید (در تمام این عملیات‌ها، بشر را تا حد امکان پوشیده نگه

دارید). به مدت ۲h خنک کنید و بر روی کاغذ صافی بافت نرم ۷cm صاف کنید. به دقت بشر را با تکه‌ای از خمیر کاغذ خیس صیقل دهید و رسوب را تا ۶ بار با آب سرد بشویید. آن را در بوته وزن شده به مدت ۳۰min در دمای ۸۰۰°C تا ۹۰۰°C مشتعل کنید. در خشکانه خنک کنید و وزن نمایید.

۳۵-۵ روش محاسبه

درصد SO₃ را با معادله (۱۶) محاسبه کنید:

$$SO_3, \% = wt \times 0.343 \times 100 / 3 \quad (16)$$

تعیین As₂O₃ با روش حجم‌سنجی

۳۶ ملاحظات کلی

۳۶-۱ میزان آرسنیک در بیشتر شیشه‌های تجاری سودالایم عموماً از ۰/۰۵٪ بیشتر نیست هر چند که میزان آن ممکن است در برخی شیشه‌ها به صورت قابل توجهی بیشتر باشد. همچنین، آرسنیک در دو ظرفیت یعنی تری‌اکسید و پنتوکسید در شیشه حضور دارد. در آماده‌سازی نمونه باید از اکسیداسیون به شکل پنج‌ظرفیتی اطمینان حاصل شود تا از افت آرسنیک سه‌ظرفیتی جلوگیری شود. در صورت لزوم تمایز بین دو حالت اکسیدی، نمونه دوم آماده‌سازی می‌شود که در آن اکسیداسیون آرسنیک سه‌ظرفیتی حذف می‌شود و تنها آرسنیک پنج‌ظرفیتی تعیین می‌شود. تفاوت بین آرسنیک کل و پنج‌ظرفیتی نشان‌دهنده آرسنیک سه‌ظرفیتی است.

۳۷ وسایل

۳۷-۱ دستگاه تقطیر

دستگاه شماره ۳ (به بند ۱۲ استاندارد ASTM E50 مراجعه شود).

۳۷-۲ دستگاه پتانسیومتری

هر pH متر مناسبی که برای خوانش میلی‌ولت به کار می‌رود.

۳۷-۳ بورت سمی میکرو

قادر به ارائه و خوانش نمونه‌های (افزایش‌های) ۰/۰۱

۳۸ واکنشگرها

۱-۳۸ آرسنیک تری اکسید ، محلول استاندارد (۱ ml = ۱ mgAs₂O₃)

مقدار ۱٫۰۰۰ g از آرسنیک تری اکسید (As₂O₃) استاندارد اولیه را در ۲۰ ml از محلول سدیم هیدروکسید ۱ N (NaOH) حل کنید. تا ۲۰ ml رقیق کنید، با HCl اسیدی کنید، ۱ ml اضافه بریزید و در بالن حجم سنجی به حجم ۱ L برسانید.

۲-۳۸ محلول پتاسیم برمات (۰٫۰۲ N)

بلورهای خرد شده پتاسیم برمات (KBrO₃) را برای مدت ۱ h در ۱۱۰°C خشک کنید. ۰٫۵۵۶۷ g را در آب حل و تا ۱ L رقیق کنید. به صورتی که در بند ۴۰ توصیف شده است، استانداردسازی کنید.

۳۹ روش اجرای آزمون

۱-۳۹ مقدار ۲٫۰۰۰ g نمونه را وزن و در ظرف ۷۵ ml یا ۱۰۰ ml بریزید و با ۵ ml آب مرطوب کنید و در هنگام هم زدن، ۱۲ ml تا ۱۵ ml از HClO₄، ۵ ml از HNO₃، ۵ قطره از ۰٫۱ KMnO₄N و ۱۰ ml تا ۱۲ ml از HF را اضافه کنید. هنگامی که نمونه تجزیه شده باشد، چند قطره از محلول KMnO₄ را در صورت لزوم اضافه کنید و به صورتی که در زیربند ۱۲-۱-۱ توصیف شده است با تبخیر ادامه دهید. در خروج کامل HClO₄، تا خشک شدن تبخیر نکنید بلکه حدود ۲ ml تا ۳ ml از اسید باقی مانده در نمونه را باقی بگذارید.

۲-۳۹ خنک کنید، ۵ ml آب اضافه کنید و به دستگاه تقطیر با ۱۵ ml تا ۲۰ ml از HCl غلیظ منتقل کنید. ۰٫۵ g از هیدرازین هیدروکلرید محلول در ۵ ml از HCl و ۲ ml تا ۳ ml از HBr را اضافه کنید. با HCl در حجم ۵۰ ml رقیق کنید (بالن را علامت گذاری کنید تا بتوان این امر را به آسانی تعیین کرد). برای دریافت فرآورده تقطیر، ۵۰ ml از آب را در بشر ۴۰۰ ml اضافه کنید. گیرنده را در تشتک آب یخ یا حمام سرد آب جاری قرار دهید. دستگاه را تنظیم کنید تا نوک چگالنده به میزان ۰٫۲۵ in تا ۰٫۵ in (۶mm تا ۱۲mm) در محلول دریافتی فرو برود. جریان آهسته CO₂ (۵ حباب تا ۱۰ حباب در ثانیه) را از طریق دستگاه آغاز کنید. با نرخ متوسط تقطیر کنید تا دما به ۱۱۱°C برسد. ۵۰ ml از HCl را به قیف فرورونده دستگاه اضافه کنید و سپس با حفظ دما در ۱۱۱°C، به صورت قطره ای در بالن تقطیر اضافه کنید. هنگامی که کل اسید اضافه شود، تقطیر را قطع کنید. بشر محتوی تقطیر را از زیر چگالنده بردارید و نوک چگالنده را با آب بشویید.

۳-۳۹ فرآورده تقطیر را تا ۳۰۰ ml رقیق کنید و در صورت لزوم به دمای اتاق خنک کنید. با استفاده از جفت الکتروود پلاتین-کالومل به صورت پتانسیومتری با محلول KBrO₃، ۰٫۰۲ N و بورت سمی میکرو تقطیر کنید.

۴-۳۹ روش محاسبه

درصد As₂O₃ را با معادله (۱۷) حساب کنید:

$$\text{As}_2\text{O}_3, \% = (\text{ml} \times 0.000989) / \text{wt نمونه} \times 100 \quad (17)$$

۴۰ استانداردسازی محلول پتاسیم برمات ۰/۰۲N

۱-۴۰ قبل از تیتراسیون نمونه، محلول KBrO_3 ، 0.02 N را در برابر استاندارد آرسنیت استانداردسازی کنید. این امر هم موجب کنترل نرمالیت محلول KBrO_3 و هم موجب کارکرد صحیح دستگاه‌ها و الکترودهای پتانسیومتری می‌شود که حائز اهمیت است.

۲-۴۰ برای 300 ml از $\text{HCl} (1+3)$ در بشر 400 ml ، 5 ml از محلول آرسنیت استاندارد را با پیپت انتقال دهید ($1\text{ ml} = 1\text{ mg As}_2\text{O}_3$). تیتراسیون پتانسیومتری و با استفاده از جفت الکتروود پلاتین-کالومل، با محلول 0.02 N KBrO_3 و بورت سمی میکرو تیتراسیون را انجام دهید. تغییر پتانسیل 300 mV یا بیشتر و نسبتاً شدید است؛ 5 mg از $\text{As}_2\text{O}_3 = 5.06\text{ ml}$ از محلول 0.02 N KBrO_3

روش‌های تجزیه روتین

۴۱ ملاحظات کلی

۱-۴۱ این روش‌ها برای تجزیه روتین و سریع طراحی شده‌اند و قادر به تولید نتایجی با دقت و صحت قابل قبول هستند. البته توصیه می‌شود که «تجزیه‌گر باید روش کار خود را از طریق استفاده از استانداردهای مرجع کنترل کند.» سیلیس (SiO_2) از طریق روش آگیری واحد و با بازیابی رنگ‌سنجی سیلیس محلول تعیین می‌شود. دو طرح کلی برای اکسیدهای اصلی بازمانده در شیشه به شرح زیر ارائه می‌شود:

الف- تعیین BaO ، Na_2O و K_2O به صورت وزن‌سنجی؛ و تعیین Al_2O_3 ، CaO و MgO با تیتراسیون کمپلکس سنجی؛ و

ب- تعیین Al_2O_3 ، BaO ، CaO و MgO با جذب اتمی و تعیین Na_2O و K_2O با طیف‌سنجی نشر شعله. بسته به زمان و دستگاه‌های موجود، ترکیبی از این دو روش می‌تواند کاربرد داشته باشد.

۲-۴۱ نمونه مجزایی برای تعیین BaO به صورت وزن‌سنجی تجویز می‌شود. این امر از آن رو ضرورت دارد که سولفات در تعیین وزن‌سنجی Na_2O و آمونیوم (در صورت استفاده) در تعیین K_2O تداخل ایجاد می‌کند. همچنین، از طریق استفاده از نمونه مجزا برای BaO ، تعیین سایر تشکیل‌دهنده را می‌توان بدون انتظار برای جدایش BaO انجام داد. بدیهی است که هنگامی که BaO معلوم، موجود نباشد، نیازی به آماده‌سازی نمونه نیست.

تعیین سیلیس به روش آب‌گیری یک مرحله‌ای

۴۲ واکنشگرها

۴۲-۱ محلول آمونیوم مولیبدات (مولیبدات ۰/۳ M)

مقدار ۲۶/۵g از آمونیوم مولیبدات ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) را در ۴۰۰ ml آب حل کنید. با استفاده از محلول NaOH، ۶N و با استفاده از PH متر، pH را به ۷/۰ تنظیم کنید. در بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ ml به حجم برسانید و در بطری پلی‌اتیلن ذخیره نمایید. محلول سدیم مولیبدات با قدرت و pH معادل نیز مطلوب است.

۴۲-۲ محلول استاندارد سیلیکون دی‌اکسید (۱ ml = ۰/۱mg SiO₂)

مقدار ۰/۱۰۰۰ g از سیلیکون دی‌اکسید بی‌آب (SiO₂) را با ۱g از سدیم کربنات (Na₂CO₃) در ظرف یا بوتله پلاتینی یا سرپوش‌دار ذوب کنید. خنک کنید، به طور کامل در آب حل کنید و در بالن حجم‌سنجی به L ۱ به حجم برسانید و فوراً در بطری پلی‌اتیلن نگهداری کنید. توصیه می‌شود که کوارتز خالص (+۹۹/۹٪) در آماده‌سازی استاندارد مورد استفاده قرار بگیرد. در هاون عقیق پودر کنید تا از الک ۱۵۰ μm (شماره ۱۰۰) بگذرد و آن را در دمای ۱۰۰۰°C تا ۱۲۰۰°C به مدت ۱ h مشتعل نموده و سپس در خشکانه نگهداری کنید.

۴۳ روش اجرای آزمون

۴۳-۱ مقدار ۰/۵۰۰۰ g از نمونه پودر شده و ۱/۰ g از Na₂CO₃ را در ظرف پلاتینی ۷۵ ml (یا ۱/۰۰۰ g از نمونه و ۱/۵g تا ۲ g از Na₂CO₃) وزن کنید و همان‌طور که در زیربند ۱۰-۱ و زیربند ۱۰-۲ بیان شده است، ذوب، آب‌گیری و صاف کردن را انجام دهید. البته، محلول آب‌گیری اول زیر صافی را به بالن حجم‌سنجی ۲۰۰ ml بریزید و برای بازیابی فتومتری مولیبدات ذخیره کنید. رسوب را به ظرف مورد استفاده برای ذوب و آب‌گیری انتقال دهید و وزن سیلیس را مطابق آنچه که در زیربند ۱۰-۴ بیان شده است، تعیین کنید. وزن SiO₂ بازیابی شده در اثر آب‌گیری برابر است با $A = W_1 - W_2$:

۴۳-۲ مایع زیر صافی را به دمای اتاق خنک کنید، به حجم رقیق نمایید و مخلوط کنید. ۲۰ ml محلول را به بالن حجم‌سنجی ۵۰ ml منتقل و به ۳۰ ml تا ۳۵ ml رقیق کنید. ۱۰ ml از محلول آمونیوم مولیبدات را از پیپت بیفزایید، به آرامی محلول را هم بزنید، به حجم رقیق کنید و مخلوط نمایید. بعد از ۲min، درصد جذب یا عبور را در سل‌های ۱ cm در ۴۰۰ nm اندازه‌گیری کنید. وزن SiO₂ بازیابی‌شده، B، را با مراجعه به منحنی استاندارد تعیین کنید.

$$\text{وزن SiO}_2 \text{ بر حسب گرم} = \text{mg} / 0.1 \times 10^{-3}$$

۳-۴۳ روش محاسبه

درصد SiO₂ را با معادله (۱۸) حساب کنید:

$$\text{SiO}_2, \% = [(A+B) \text{ wt}] \times 100 \quad (18)$$

۴۴ آماده‌سازی منحنی استاندارد

۱-۴۴ مقدار ۱،۰ ml، ۲،۰ ml، ۴،۰ ml و ۶،۰ ml از محلول استاندارد SiO₂ (به زیربند ۲-۴۲ مراجعه شود) را به بالن‌های حجم‌سنجی ۵۰ ml محتوی ۳۰ ml تا ۳۵ ml آب و ۱،۵ ml تا ۱،۶ ml از HCl (1+1) منتقل کنید؛ با حرکت چرخشی آن را مخلوط کنید. ۱۰ ml از محلول مولیبدات آمونیوم را از پیپت اضافه کنید و با حرکت چرخشی آرام محلول را هم بزنید. به حجم رقیق کنید و مخلوط نمایید. محلول مرجع را با واکنشگرهای بالا (گفته شده) ولی بدون سیلیس تهیه کنید.

۲-۴۴ دو دقیقه بعد از افزودن محلول مولیبدات، درصد جذب یا عبور را نسبت به محلول استاندارد در ۴۰۰ nm در سل‌های ۱ cm اندازه‌گیری کنید.

۳-۴۴ منحنی استاندارد

خوانش‌های فتومتری محلول‌های استاندارد را بر حسب دهم میلی‌گرم SiO₂ رسم کنید.

تعیین CaO، Al₂O₃ و MgO با تیتراسیون کمپلکس سنجی و Na₂O، BaO و K₂O با روش وزن سنجی

۴۵ واکنشگرها

۱-۴۵ محلول آمونیاک (بافر)

مقدار ۶۵g از آمونیوم کلرید (NH₄Cl) را در ۲۵۰ ml آب حل کنید، ۵۷۰ ml آمونیوم هیدروکسید (NH₄OH) را اضافه کنید و به حجم ۱L برسانید. در بطری پلی‌اتیلن نگهداری کنید.

۲-۴۵ محلول استاندارد کلسیم اکسید (۱ ml=۱ mg CaO)

مقدار ۱،۷۸۴۸g کلسیم کربنات (CaCO₃) به عنوان واکنشگر استاندارد اولیه خشک شده در دمای °C ۱۱۰ را در ۲۵ ml آب و ۲۰ ml از HCl (1+1) خشک شده است، حل کنید. حرارت دهید تا CO₂ با جوشیدن خارج شود، خنک کنید و به حجم ۱L برسانید.

۳-۴۵ محلول دی اتیلن دی آمین تترا استیک اسید -نمک سدیم) (برای تعیین CaO و MgO)

مقدار ۴g از واکنشگر را در ۱ L آب حل کنید و در بطری پلی اتیلن نگهداری نمایید. با محلول های CaO و MgO به صورت زیر استانداردسازی کنید:

CaO ۱-۳-۴۵

مقدار ۲۰ ml از محلول استاندارد CaO (۱ mg /ml) را به بشر ۱۵۰ ml با پی پت منتقل کنید، به حجم ۵۰ ml تا ۶۰ ml رقیق نمایید و به صورتی که در زیربند ۱-۴۸ بیان شده است ادامه دهید؛
غلظت محلول تیترا $\text{mgCaO/ml EDTA} = ۲۰/$:تعیین CaO

MgO ۲-۳-۴۵

مقدار ۱۰ ml از محلول استاندارد MgO (۱ mg /ml) را با پی پت به بشر ۱۵۰ ml منتقل کنید و تا حجم ۵۰ ml تا ۶۰ ml رقیق کنید و به صورتی که در زیربند ۱-۴۸ بیان شده است، ادامه دهید؛
غلظت محلول تیترا $\text{mgMaO/ml EDTA} = ۱۰/$:تعیین MaO

۳-۳-۴۵ یک میلی لیتر از محلول تقریباً ۰/۶ mg از CaO یا ۰/۴۳ mg از MgO تشکیل را کمپلکس می دهد.

۴-۴۵ اریوکروم بلک تی (شناساگر منیزیم)

محلول پایدار را می توان با انحلال ۰/۱ g از شناساگر در ۱۰۰ ml از آمین تری اتانول تهیه کرد. به طور مشابه مخلوط خشک نیز باید مناسب باشد (به یادآوری ۱۳ مراجعه شود).

۵-۴۵ هیدروکسیل آمین هیدروکلرید (۱۰ g/۱۰۰ ml)

مقدار ۱۰ g از هیدروکلرید هیدروکسیل آمین ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) را در ۱۰۰ ml آب حل کنید.

۶-۴۵ آبی هیدروکسی نفتول (شناساگر کلسیم)

این شناساگر را می توان به صورت مخلوط خریداری کرد یا با مخلوط کردن ۰/۱ g با ۱۰۰ g از NaCl تهیه کرد (به یادآوری ۱۳ مراجعه شود).

۷-۴۵ منیزیم اکسید ، محلول استاندارد (۱ ml=۱ mg MgO)

مقدار ۰/۶۰۳۱ g از فلز منیزیم خالص اسپکتروسکوپی را در ۲۵ ml از HCl (1+4) حل کنید و به ۱ L رقیق نمایید.

۸-۴۵ محلول سدیم هیدروکسید

مقدار ۲۰ g از NaOH را در ۱۰۰ ml آب حل کنید. آن را خنک کنید و در بطری پلی اتیلن نگهداری نمایید. واکنشگر باید عملاً عاری از کربنات باشد.

۹-۴۵ محلول تری اتانول آمین (۳۰٪) - آب را از طریق هم زدن به ۳۰ ml تری اتانول آمین $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ اضافه و به ۱۰۰ ml رقیق کنید. در صورت نیاز به صورت تازه تهیه کنید.

یادآوری ۱۳- شناساگرهای متعددی برای تیتراسیون EDTA موجود و مناسب هستند و کاربرد آنها در مقالات و کتابها بیان شده است. هیچکدام از آنها مزیت چندانی بر یکدیگر ندارند و انتخاب عموماً به اولویت بستگی دارد. شاید مهمترین سوءاستفاده از این شاخصها، استفاده از شاخص بیشتر از حد لزوم باشد. بهترین راهنما این است که بیش از میزان کافی مصرف نشود. با افزودن ۳ قطره تا ۴ قطره تیترانت می‌توان تبدیل رنگ را به آسانی تشخیص داد.

۴۶ تعیین BaO

۱-۴۶ روش اجرای آزمون

۱-۴۶-۱ مقدار ۱٫۰۰۰ g یا ۲٫۰۰۰ g را وزن و به ظرف پلاتینی ۷۵ ml یا ۱۰۰ ml انتقال دهید و به صورتی که در زیربند ۱۲-۱-۱ توصیف شده است، ادامه دهید. اگر از ۱ g نمونه استفاده شود، تنها نیمی از معرف مشخص شده لازم است؛ همچنین، استفاده از H_3BO_3 لازم نیست. محلول تهیه شده، ۱۰۰ ml تا ۱۲۵ ml در بشر ۲۵۰ ml، را نقطه جوش گرما دهید و قطره قطره ۱۰ ml از محلول ۱۰٪ آمونیوم سولفات $(NH_4)_2SO_4$ یا ۲ ml از $H_2SO_4(1+1)$ را اضافه کنید. به مدت ۳۰ min هضم انجام دهید و به مدت ۱ h تا ۲ h به دمای اتاق خنک کنید. از طریق کاغذ صافی بافت ریز (نرم) ۷ cm صاف کردن را انجام دهید. بشر را به کمک یک تکه کاغذ صافی تمیز کنید و ۶ بار تا ۸ بار با آب سرد محتوی ۲ قطره یا ۳ قطره H_2SO_4 در ۱۰۰ ml بشویید. محلول زیر صافی را دور بریزید.

۴۶-۱-۲ رسوب را به بوته وزن شده انتقال دهید، به دقت کاغذ را نیم‌سوز کنید و در دمای $800^{\circ}C$ تا $900^{\circ}C$ به مدت ۳۰ min مشتعل نمایید. به صورت $BaSO_4$ خنک و وزن کنید.

۳-۱-۴۶ روش محاسبه

درصد BaO را با معادله (۱۹) محاسبه کنید:

$$BaO, \% = wt \times 0.657 \times 100 / wt_{\text{نمونه}} \quad (19)$$

۴۷ آماده‌سازی نمونه برای Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O و K_2O تعیین Al_2O_3 به روش تیتراسیون کمپلکس سنجی

۱-۴۷ روش آماده‌سازی نمونه

مقدار ۲٫۰۰۰ g نمونه را به صورت بیان شده در زیربند ۱۲-۱-۱ آماده‌سازی کنید (برای تعیین Fe_2O_3 به یادآوری ۱۴ مراجعه شود). برای باقی مانده خشک شده، بعد از خروج $HClO_4$ ، ۲۰ ml آب داغ و ۲ ml از HCl را اضافه کنید. هضم کنید تا نمکها حل شوند و آن را به بالن حجم‌سنجی ۲۰۰ ml منتقل کنید. خنک نمایید و به حجم برسانید.

۲-۴۷ روش تعیین Al_2O_3 از طریق تیتراسیون کمپلکس سنجی

مقدار ۵۰ ml محلول (معادل با ۰/۵ g) را به بشر ۱۵۰ ml یا ۲۵۰ ml منتقل کنید و طبق روشی که در بند ۲۲ توصیف شده است، ادامه دهید.

۴۸ تعیین CaO

۱-۴۸ روش اجرای آزمون (تیتراسیون مستقیم)

مقدار ۱۰ ml از محلول نمونه (معادل با ۰/۱ g) را به بشر ۱۵۰ ml انتقال دهید و تا تقریباً ۷۵ ml رقیق کنید. بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار دهید و با سرعت متوسط هم بزنید. از وجود کاغذ صافی دایره‌ای واقع در زیر بشر به مشاهده نقطه پایانی کمک می‌کند (اگر باریم در نمونه وجود داشته باشد، ۰/۵ g از سدیم سولفات (Na₂SO₄) را اضافه کنید). به ترتیب، ۱۰ ml از تری‌اتانول آمین ۳۰٪، ۱ ml از هیدروکسیل آمین هیدروکلرید ۱۰٪، ۴ ml از محلول NaOH ۲۰٪ و ۰/۱ g تا ۰/۲ g از مخلوط نشانگر آبی هیدروکسی نفتول را اضافه کنید. با EDTA تیتراسیون را انجام دهید تا زمانی که محلول به رنگ آبی خالص و عاری از لکه قرمز در بیاید.

۲-۴۸ روش اجرای آزمون (تیتراسیون برگشتی)

در صورت وجود مقادیر زیاد منیزیم، تیتراسیون برگشتی با دقت بیش‌تر و نقطه پایانی مشخص‌تری را نشان می‌دهد. مانند زیربند ۱-۴۸ اقدام کنید اما بعد از رسیدن به نقطه پایانی، EDTA بیشتر را به مقدار ۲ ml اضافه کنید. چند دقیقه محلول را هم بزنید؛ سپس مقدار اضافی EDTA را با محلول کلسیم استاندارد تیترا کنید به محض این‌که رنگ قرمز ظاهر شود. نقطه صحیح انتهایی تغییر کامل آبی به قرمز نیست بلکه اولین رنگ قرمز قابل درک می‌باشد که نشان‌دهنده مقدار اضافی یون‌های کلسیم است.

۳-۴۸ روش محاسبه

۱-۳-۴۸ از طریق تیتراسیون مستقیم

درصد CaO را با معادله (۲۰) حساب کنید:

$$\text{CaO, \%} = (\text{ml EDTA} \times \text{mg CaO}) / \text{ml EDTA} \quad (20)$$

مثال:

اگر ۱۶/۵ ml از DTA بیشتر شود، آن‌گاه

$$16.5 \times 0.605 (\text{1 ml EDTA} = 0.605 \text{ mg CaO}) = 9.98 \text{ CaO} \%$$

۲-۳-۴۸ از طریق تیتراسیون برگشتی

درصد CaO را به صورت زیر محاسبه کنید:

$$\text{CaO, \%} = ((\text{ml EDTA} - \text{ml equiv Ca Std}) \times \text{mg CaO}) / \text{ml EDTA}$$

مثال:

۱۷٫۹ ml EDTA (اضافه شده کل)
 محلول کلسیم استاندارد ۰٫۸۵ ml (اضافه شده کل)
 EDTA ml = ۱٫۶۵ = ۱ ml استاندارد کلسیم
 EDTA ml = ۱٫۴۰ = ۰٫۸۵ × ۱٫۶۵ = معادل استاندارد Ca
 CaO % = ۹٫۹۸ = ۰٫۶۰۵ × (۱۷٫۹ - ۱٫۴۰)

۴۹ تعیین MgO از طریق تیتراسیون CaO + MgO و تخمین MgO از طریق تفاوت آن‌ها

۴۹-۱ مقدار ۱۰ ml از محلول نمونه (معادل با ۰٫۱ g) را به بشر ۱۵۰ منتقل کنید و تا ۷۵ ml رقیق نمایید. بر روی هم‌زننده مغناطیسی قرار دهید و با سرعت متوسط هم بزنید (اگر باریم وجود داشته باشد، ۰٫۵ g از Na_2SO_4 را اضافه کنید). به ترتیب، ۱۰ ml از تری‌اتانول آمین ۳۰٪، ۱ ml از هیدروکسیل آمین هیدروکلرید ۱۰٪، ۴ ml از بافر آمونیوم و ۲ قطره از نشانگر اریوکروم بلک تی را اضافه کنید. با EDTA تیتراسیون را انجام دهید تا این که محلول به صورت آبی خالص و عاری از لکه قرمز در بیاید.

۴۹-۲ روش محاسبه

درصد MgO را معادله (۲۱) حساب کنید:

$$\text{MgO, \%} = (\text{ml EDTA (CaO+MgO)} - \text{ml EDTA (CaO)}) \times \text{mg MgO/ml EDTA} \quad (21)$$

مثال:

۱ ml EDTA = ۰٫۴۳۴ mg MgO
 EDTA ml = ۱٫۶۵ = CaO تیترا
 EDTA ml = ۲٫۳ = CaO+MgO تیترا
 MgO % = ۱٫۶ = ۰٫۴۳۴ × (۲٫۳ - ۱٫۶۵)

۵۰ تعیین Na_2O

۵۰-۱ محلول ۵ ml (معادل با ۰٫۰۵ g) را به ظرف پلاتینی ۵۰ ml منتقل کنید و Na_2O را به صورت توصیف شده در بند ۳۲ تعیین کنید. اگر درصد مورد انتظار Na_2O کمتر از ۸٪ باشد، محلول ۱۰ ml (معادل با ۰٫۱ g) را منتقل کنید و طبق بند ۳۲ ادامه دهید.

۵۱ تعیین K_2O

۵۱-۱ محلول نمونه ۵۰ ml (معادل با ۰٫۵ g) را به بشر ۵۰ ml منتقل کنید و ۱٫۵ ml HCl را اضافه کنید و K_2O را به صورت توصیف شده در بند ۳۳ تعیین کنید.

یادآوری ۱۴- علاوه بر این در محلول ۰٫۵ g، نمونه کافی برای تعیین Fe_2O_3 وجود دارد. البته این امر توصیه نمی‌شود مگر آن‌که نمونه شیشه در هاون عقیق (یا سایر هاون‌های غیر آهنی) پودر شود. اگر نمونه عاری از آلودگی آهنی آماده‌سازی شود، محلول ۰٫۵ g را می‌توان به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml منتقل کرد و Fe_2O_3 را می‌توان با ۱،۱۰- فنانترولین (به بند ۱۹ مراجعه شود) تعیین کرد.

تعیین BaO ، Al_2O_3 ، CaO و MgO از طریق جذب اتمی و Na_2O و K_2O به روش طیف‌سنجی نشر شعله

۵۲ وسایل

۱-۵۲ طیف‌سنج‌های جذب اتمی

این ابزارها به درجه قابل قبولی از عملکرد و کیفیت رسیده‌اند. بیشتر دستگاه‌ها را می‌توان هم در حالت جذبی و هم در حالت تابشی مورد بهره‌برداری قرار داد. پیچیده‌ترین دستگاه‌ها نیز خوانش دیجیتالی و تصحیح منحنی و زمینه را فراهم می‌کند. آشکارترین نقطه ضعف آن‌ها عدم دقت در تنظیم جریان گاز است. دقت در خوانش‌ها و کنترل زمینه را می‌توان با افزودن کنترل‌های دقیق‌تر برای تنظیم فشار، جریان و نسبت‌های سوخت/اکسیدان بهبود بخشید. قابلیت تکرار تنظیمات ارتفاع سوزاننده در برخی دستگاه‌ها همیشه رضایتبخش نیست.

۲-۵۲ خصوصیات زیر برای تجزیه شیشه ضروری هستند:

۱-۲-۵۲ عملیات برای حالت‌های جذب و نشر.

۲-۲-۵۲ رایانه با نرم‌افزار برای ثبت نتایج واسنجی و تجزیه

۳-۲-۵۲ فرونشانی نويز

۴-۲-۵۲ شکاف متغیر

۵-۲-۵۲ مونوکروماتور (تک‌فام ساز)، حداقل نشر $33^\circ A/mm$.

۶-۲-۵۲ حساسیت تجزیه‌ای به خط تابش پتاسیم ۷۶۶ nm، کمتر از ۰٫۱ ppm K_2O .

۷-۲-۵۲ قابلیت بهره‌برداری در هوا/استیلن و ترکیب سوخت اکسید نیتروس/استیلن.

۳-۵۲ علاوه بر موارد بالا، خصوصیات زیر مطلوب هستند:

۱-۳-۵۲ مونوکروماتور طول کانونی ۰٫۵ m.

۲-۳-۵۲ نشر حداکثری $15^\circ A/mm$ یا بهتر.

۳-۳-۵۲ میانگین‌گیری سیگنال.

۵-۳-۵۲ خوانش دیجیتالی

۵۲-۳-۶ درایو اسکن طول موج.

۵۲-۴ بافر کردن محلول‌ها موجب کاهش تاثیرهای ماتریسی می‌شود. البته، توصیه می‌شود که تجزیه‌ها با مواد مرجع استاندارد شناخته‌شده یا محلول‌های با ترکیب شناخته‌شده مشابه با نمونه‌های آزمون‌شده آزمون شوند. این امر به تجزیه‌گر امکان می‌دهد تا تعیین کند که آیا تاثیرهای ماتریسی اهمیت دارند یا خیر. عملاً، حد بالایی غلظت اکسیدی در نمونه برای تجزیه احتمالاً ۱۰٪ تا ۲۰٪ است که این امر به خطای تعیین‌شده اندازه‌گیری و مفیدبودن نتیجه بستگی دارد.

۵۲-۵ سازندگان شرایط بهینه عملیاتی دستگاهی را برای تجزیه عنصری خاص فراهم می‌کنند که عبارتند از مخلوط‌های سوخت/اکسیدان، خصوصیات شعله، تنظیم‌های سوزاننده، تداخل شیمیایی، فرونشانی‌های یونیزاسیون و غلظت‌های بهینه. این شرایط باید به دقت دنبال شوند. البته، اپراتور باید محلول‌های نمونه خود را از نظر تغییرات احتمالی از این شرایط آزمون کند و بهترین پارامترهای عملیاتی خود را تعیین کند. حدود آشکارسازی منتشرشده معمولاً فراتر از قابلیت‌های تجزیه‌ای عملی هستند. به عنوان قاعده، حساسیت حدود تجزیه‌ای نسبت به حدود آشکارسازی منتشرشده حدود ده بار کمتر است.

۵۳ واکنشگرها

۵۳-۱ ملاحظات کلی

۵۳-۱-۱ ذخیره محلول‌های برای استانداردها در بطری‌های با کیفیت مناسب انجام می‌شود. مانند کلریدها در غلظت ۱ mg/ml (۱۰۰۰ ppm) آماده‌سازی می‌شوند. آن‌ها ترجیحاً در بطری‌های پلی‌اتیلن ذخیره می‌شوند با این حال ذخیره محلول‌های اندکی اسیدی در ظروف شیشه‌ای بوروسیلیکاتی نیز مناسب است. محلول‌های رقیق‌شده مناسب در صورت نیاز برای استانداردهای مرجع شعله انجام می‌شود.

۵۳-۱-۲ مقادیر مشخص شده HCl برای انحلال فلز یا کربنات مورد استفاده برای آماده‌سازی محلول‌های استاندارد معمولاً میزان اسید اندکی اضافی را فراهم می‌کند. مقدار اضافی HCl باید کنترل شود تا بیش از ۱ ml نباشد لذا استانداردهای مرجع شعله آماده‌شده بعدی، تا حد امکان، عملاً دارای ۲٪ HCl (۲۰ ml/L) هستند. اگر در ابتدا اسید اضافه‌شده کم باشد، هر بار بیش از ۰/۵ ml اسید اضافه نکنید تا این‌که محلول تحت تاثیر قرار گیرد.

۵۳-۲ آلومینیوم اکسید ، محلول استاندارد (۱ml= ۱mg Al₂O₃)

مقدار ۰/۵۲۹۳ g از فلز آلومینیوم خالص طیف‌سنجی را در ۱۲ ml از HCl (1+1) حل کنید و به حجم ۱ L برسانید (در صورت لزوم، افزودن تقریباً ۵ mg از جیوه کلرید (HgCl₂) موجب تسریع در انحلال فلز آلومینیوم می‌شود). ۱۰ ml رقیق‌شده به ۱L = ۱۰ ppm Al₂O₃.

۵۳-۳ باریم اکسید ، محلول استاندارد (۱ ml = ۱ BaOmg)

مقدار ۱٫۲۸۷۱g از باریم کربنات خالص طیف‌سنجی (BaCO_3)، خشک‌شده در 110°C ، را در ۲۵ ml آب و ۷ ml از HCl (1+4) حل کنید، برای خارج کردن CO_2 تا هنگام جوشش حرارت دهید، خنک کنید و تا ۱ L رقیق نمایید. ۱ ml رقیق‌شده به $1\text{L} = 1\text{ppm BaO}$.

۴-۵۳ کلسیم اکسید، محلول ذخیره استاندارد ($1\text{ml} = 1\text{CaOmg}$)

مقدار ۱٫۷۸۴۸g از کلسیم کربنات خالص طیف‌سنجی (CaCO_3)، خشک‌شده در 10°C ، را در ۲۵ ml آب و ۱۸ml از HCl (1 + 4) حل کنید، برای خارج کردن CO_2 تا هنگام جوشش حرارت دهید، خنک کنید و تا ۱ L رقیق نمایید.

۵-۵۳ کلسیم اکسید، محلول استاندارد ($1\text{ml} = 0.1\text{CaOmg} = 100\text{ppm}$)

با استفاده از پیت ۱۰۰ml از محلول ذخیره CaO را به بالن حجم‌سنجی ۱ L منتقل و به حجم برسانید. ۱۰ ml محلول رقیق‌شده به $1\text{L} = 1\text{ppm CaO}$.

۶-۵۳ منیزیم اکسید، محلول ذخیره استاندارد ($1\text{ml} = 1\text{MgOmg}$)

مقدار ۰٫۶۰۳۱g از فلز منیزیم خالص طیف‌سنجی را در ۲۵ ml از HCl (1+4) حل و به ۱ L رقیق کنید.

۷-۵۳ منیزیم اکسید، محلول استاندارد ($1\text{ml} = 0.1\text{MgOmg} = 100\text{ppm}$)

با استفاده از پیت ۱۰۰ml از محلول ذخیره MgO را به بالن حجم‌سنجی ۱ L منتقل و به حجم برسانید. ۱۰ ml رقیق‌شده به $1\text{L} = 1\text{ppm MgO}$.

۸-۵۳ پتاسیم اکسید، محلول ذخیره استاندارد ($1\text{ml} = 1\text{K}_2\text{Omg}$)

مقدار ۱٫۵۸۲۹g از پتاسیم کلرید (KCl)، خشک‌شده در 300°C ، را در ۵۰ ml آب و ۱ ml از HCl (1+4) حل و تا ۱ L رقیق نمایید.

۹-۵۳ پتاسیم اکسید، محلول استاندارد ($1\text{ml} = 0.1\text{mg K}_2\text{O} = 100\text{ppm}$)

با استفاده از پیت ۱۰۰ml از محلول ذخیره K_2O را به بالن حجم‌سنجی ۱ L منتقل و به حجم رقیق کنید. ۲ml رقیق‌شده به $1\text{L} = 0.2\text{ppm K}_2\text{O}$.

۱۰-۵۳ سدیم اکسید، محلول ذخیره استاندارد ($1\text{ml} = 1\text{mg Na}_2\text{O}$)

مقدار ۱٫۷۱۰۱g از سدیم کربنات (Na_2CO_3)، خشک‌شده در 300°C ، را در ۲۵ ml آب و ۱ ml از HCl (1+4) حل کنید؛ برای خارج شدن CO_2 آن را تا جوشیدن گرم کنید، خنک نمایید و تا ۱ L رقیق نمایید.

۱۱-۵۳ سدیم اکسید، محلول استاندارد ($1\text{ml} = 0.05\text{mg K}_2\text{O} = 50\text{ppm}$)

با استفاده از پیت ۵۰ml از محلول ذخیره Na_2O را به بالن حجم‌سنجی ۱ L منتقل و به حجم رقیق کنید. ۲ml رقیق‌شده به $1\text{L} = 1\text{ppm Na}_2\text{O}$ ؛ $0.05\text{ppm Na}_2\text{O} = 1\text{ml}$.

۵۴ محلول‌های بافر شعله

۱-۵۴ محلول بافر جذب اتمی (AA) (۵ g از La_2O_3 ، ۲۰ ml از HCl و ۱۰ g از KCl در هر لیتر)

این محلول بهتر است در مقادیر زیاد آماده‌سازی شود. از آن برای انحلال و رقیق نمونه‌های آماده‌سازی شده برای تعیین جذب اتمی BaO ، Al_2O_3 ، CaO و MgO استفاده می‌شود. برای آماده‌سازی ۱۰ L: مقدار ۱۰۸/۵g از لانتانیم کلرید ($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (به یادآوری ۱۷ مراجعه شود) و ۱۰۰ g از پتاسیم کلرید (KCl) را وزن کنید و به بالن حجم‌سنجی ۱L منتقل کنید (ترجیحاً واسنجی شده برای تحویل). حدود ۵۰۰ ml آب را اضافه کنید و نمک‌ها را حل کنید. ۲۰۰ ml از HCl را اضافه کنید، در صورت لزوم خنک کنید و به حجم برسانید. در مخزن محتوی ۱۰L (ترجیحاً پلی‌اتیلن) تخلیه کنید. در همان بالن، ۹ L دیگر آب اضافه کنید. محلول را به طور کامل مخلوط کنید. برای معلق‌سازی محلول لازم است مخزن مجهز به سیفون یا سوراخگیر باشد. هنگامی که از مخزن استفاده نمی‌شود، برای جلوگیری از افت تبخیر باید به طور کامل درزبندی شود.

یادآوری ۱۵- احتیاط: واکنشگر لانتانیم کلرید، حتی با بهترین خلوص، معمولاً دارای ناخالصی‌هایی به صورت مقادیر اندکی کلسیم و مقادیر کمتری آلومینیوم و منیزیم است. به همین دلیل، توصیه می‌شود تا مقادیر کافی از محلول‌ها برای یک بهر آماده‌سازی شود تا برای تعداد زیادی از تعیین مقادیر کافی باشد. همچنین معرف باید به دقت وزن شود و محلول‌ها به دقت معلق شوند تا استانداردها و نمونه‌ها دارای غلظت‌های افزوده یکسانی از ناخالصی‌ها باشند که می‌توان آن‌ها را به عنوان زمینه در نظر گرفت. از آن‌که از روش‌های براکتینگ^۱ برای مقایسه نمونه و استانداردها استفاده می‌شود، خطا حذف می‌شود. البته، اگر از محلول بافر برای آماده‌سازی نمونه‌ها استفاده شود و محلول لانتانیم مورد استفاده برای آماده‌سازی استانداردها دارای مقادیر مختلفی کلسیم، آلومینیوم یا منیزیم برای محلول‌های آماده‌سازی شده برای آن‌ها باشد، زمینه‌های متناظر مختلف خواهند بود و نتایج ممکن است خطا داشته باشد. بهره‌های جدید LaCl_3 باید از نظر خلوص کنترل شوند و در صورت لزوم، برای همان بهر باید استانداردها و محلول‌های بافر جدیدی آماده‌سازی شوند.

۲-۵۴ محلول لانتانیم کلرید برای استانداردهای AA ($100 \text{ g La}_2\text{O}_3/\text{L}$)

از این محلول برای آماده‌سازی استانداردهای مرجع جذب اتمی استفاده می‌شود. برای آماده‌سازی ۲، ۴۳۴/۰g از $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را وزن کنید و به بالن حجم‌سنجی ۲L انتقال دهید. آن را در ۱ L آب حل کنید، ۲ ml از HCl را اضافه کنید و به حجم رقیق نمایید. ۵۰ ml رقیق شده به $1 \text{ L La}_2\text{O}_3/\text{L} = 5 \text{ g}$.

۳-۵۴ محلول پتاسیم کلرید برای استانداردهای AA (200 g/L)

مقدار ۲L را آماده‌سازی کنید. ۴۰۰g از KCl را وزن کنید و به بالن حجم‌سنجی ۲L انتقال دهید. آن را در آب حل و به حجم رقیق کنید. ۵۰ ml رقیق شده به $1 \text{ L KCl/L} = 10 \text{ g}$.

۴-۵۴ محلول پتاسیم بافر سدیم کلرید

از این محلول برای تعیین نشر شعله K_2O استفاده می‌شود. g ۱۸۹ از $NaCl$ را وزن کنید و به بالن حجم‌سنجی $1L$ انتقال دهید. آن را در آب حل و به حجم برسانید. $10ml$ رقیق شده به $1L$ مساوی است با تقریباً $1000 ppm Na_2O$.

۵-۵۴ محلول سدیم بافر پتاسیم کلرید ($159 g/L$)

از این محلول برای تعیین نشر شعله Na_2O استفاده می‌شود. g ۱۵۹ از KCl را وزن کنید و به بالن حجم‌سنجی $1L$ انتقال دهید. آن را در آب حل و به حجم رقیق کنید. $10ml$ رقیق شده به $1L$ مساوی است با تقریباً $1000 ppm K_2O$.

یادآوری ۱۶- با توجه به اهمیت به دست آوردن نمونه‌ها و استانداردهای محتوی غلظت‌های یکسان از لانتانوم، رقیق‌سازی دقیق محلول بافر ضرورت دارد. استفاده از بالن واسنجی شده «برای تحویل» ساده‌ترین و بهترین روش برای تحقق این امر است. خطای آن در حدود $0.5 ml/L$ است. بالعکس، خطا برای معلق‌سازی از استوانه مدرج $2000 ml$ ممکن است $10 ml$ باشد. برای $10 L$ ، این امر ممکن است $5 ml$ در برابر $50 ml$ باشد که قابل توجه است.

۵۵ اسپکترومتری شعله (جذب اتمی و نشری)

۱-۵۵ ملاحظات کلی

۵۵-۱-۱ در جدول ۶، پارامترهای دستگاهی و نمونه‌ای مورد استفاده برای تجزیه ارائه شده است. نسبت‌های بهینه اکسیدان و سوخت و ارتفاع سوزاننده باید با مراجعه به دستورالعمل‌های سازنده تعیین شود. به علت وابستگی این پارامترها به آرایش سوزاننده و سوخت‌افشان، مقادیر آن در دستگاه‌های مختلف فرق می‌کند.

جدول ۶- پارامترهای طیف‌سنجی شعله

طول موج خطی تجزیه‌ای، nm	محلول پایه		مقیاس کامل		سوخت/اکسیدان	عنصر	حالت
۵۵۴	KCl ۱٪	HCl ۲٪	La ۰٫۵٪	۱ تا ۵۰	N_2O/A	BaO	جذب اتمی الف
۳۰۹	KCl ۱٪	HCl ۲٪	La ۰٫۵٪	۵ تا ۵۰	N_2O/A	Al_2O_3	جذب اتمی الف
۴۲۲	KCl ۱٪	HCl ۲٪	La ۰٫۵٪	۰٫۵ تا ۵۰	N_2O/A	CaO	جذب اتمی الف
۲۸۵	KCl ۱٪	HCl ۲٪	La ۰٫۵٪	۰٫۱ تا ۲	N_2O/A	MgO	جذب اتمی الف
۷۶۶ تا ۷۶۹	KCl ۱٪	HCl ۲٪	La ۰٫۵٪	۰٫۱ تا ۲٫۰	هوا/A	K_2O	نشر شعله ب
۵۸۹٫۲	KCl ۱٪	HCl ۲٪	La ۰٫۵٪	۰٫۱ تا ۲٫۰	هوا/A	Na_2O	نشر شعله ب
الف - Atomic absorption							
ب - Flame emission							

۵۵-۱-۲ در جدول ۷، غلظت‌های معادل محلول نمونه برای هر اکسید، دامنه عادی هر اکسید بر حسب ppm در محلول نمونه به صورت درصد وزنی در خود نمونه و نهایتاً غلظت‌های استانداردهای مرجع برای

پوشش دادن دامنه عادی در گام‌های براکتینگ ارائه شده است. این جدول بخش عمده شیشه‌های سودالایم معمولی تجاری را پوشش می‌دهد. می‌توان از آن برای شیشه‌های که ترکیب آن‌ها خارج از دامنه خاطرنشان شده است استفاده کرد؛ تنظیم اندازه نمونه و رقیق‌سازی و انتخاب غلظت استاندارد مرجع در قابلیت دستگاه امکان تعیین دامنه گسترده‌تری از ترکیب‌ها را فراهم می‌کند.

۵۵-۲ براکتینگ به شیوه‌های متداول مقایسه نمونه‌ها با دو استاندارد مرجع اشاره دارد که غلظت یکی از آن‌ها اندکی بیش‌تر و یکی دیگر اندکی کمتر از غلظت نمونه است. فرض می‌شود که پاسخ دستگاه، برای مقاصد کاربردی، به صورت پاسخ خطی بین دو استاندارد مرجع باشد. گام‌های براکتینگ ارائه شده در جدول ۷ باید پاسخ خطی عملی را فراهم سازد. در حالت جذب اتمی، می‌توان انتظار داشت که پاسخ در سراسر دامنه غلظت‌ها حالت خطی داشته باشد. در حالت انتشاری، پاسخ در کل دامنه ممکن است اندکی انحراف داشته باشد اما آن‌قدر نیست که تصحیح بین براکت‌ها را الزامی سازد.

جدول ۷- غلظت‌های نمونه و استانداردهای مرجع برای طیف‌سنجی شعله

غلظت معادل، اکسید در هر براکت، ٪	غلظت استانداردهای مرجع، ppm	دامنه عادی اکسید در نمونه، ٪ وزن	دامنه عادی اکسید، محلول نمونه، ppm	معادل غلظت نمونه، g/L	
۰٫۲۵	۲، ۵، ۱۰، ۱۵	۰٫۷۵ تا ۰٫۱	۱۵ تا ۲	۲	BaO
۰٫۵	۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰	۳ تا ۱	۳۰ تا ۱۰	۱	Al ₂ O ₃
۵	۱، ۲، ۳	۱۵ تا ۵	۳ تا ۱	۰٫۰۲	CaO
۰٫۵	۰٫۱، ۰٫۵، ۱٫۰	۱ تا ۰٫۱	۱ تا ۰٫۱	۰٫۱	MgO (کم‌تر از ۱٪)
۲٫۵	۰٫۲، ۰٫۵، ۱٫۰، ۱٫۲	۶ تا ۱	۱٫۲ تا ۰٫۲	۰٫۰۲	MgO (بیش‌تر از ۱٪)
۰٫۲	۰٫۲ تا ۲ در مراحل ۰٫۲	۲ تا ۰٫۲	۲ تا ۰٫۲	۰٫۱	K ₂ O
۰٫۵	۰٫۰۵ تا ۱٫۶ در مراحل ۰٫۰۵	۱۶ تا ۱۲	۱٫۶ تا ۱٫۲	۰٫۰۱	Na ₂ O

۵۶ استانداردهای مرجع شعله

۱-۵۶ ملاحظات کلی

استانداردهای مرجع از طریق افزودن محلول‌های بافر، اسید و استانداردها برای فراهم کردن دامنه‌های غلظت به صورت ارائه شده در جدول ۷ آماده‌سازی می‌شوند. در عمل، ضروری است تنها آن‌هایی که مورد نیاز هستند آماده‌سازی شوند. به هر حال، ضروری است استانداردهای مرجع کافی در نمونه‌های براکت وجود داشته باشند و خصوصیات عملکردی دستگاه تعیین شود.

۲-۵۶ محلول‌های استاندارد مرجع برای تعیین CaO ، Al_2O_3 ، BaO و MgO از طریق جذب اتمی

با استفاده از پیپت، ۵۰ ml از محلول LaCl_3 (۱۰۰ g/L)، ۵۰ ml از محلول KCl (۲۰۰ g/L)، ۲۰ ml از HCl (افزوده شده از بورت یا پیپت) را به بالن‌های حجم‌سنجی ۱ اضافه کنید و سپس حجم‌های مناسبی از محلول‌های استاندارد اکسیدی را به آن اضافه کنید تا غلظت‌های لازم فراهم شود. به حجم برسانید و مخلوط کنید. استانداردهای مرجع برای BaO و Al_2O_3 از محلول‌های استاندارد ۱۰۰۰ ppm آماده‌سازی می‌شوند؛ استانداردهای مرجع برای CaO و MgO از محلول‌های استاندارد ۱۰۰ ppm آماده‌سازی می‌شوند.

۳-۵۶ محلول استاندارد مرجع برای K_2O

با استفاده از پیپت یا بورت، ۱۰ ml از محلول NaCl بافر پتاسیم (۱۸۹ g/L)، ۲۰ ml از HCl را برداشته و سپس با حجم‌های مناسبی از محلول استاندارد K_2O ، ۱۰۰ ppm را با پیپت یا بورت به بالن حجم‌سنجی ۱ L، محتوی ۲۰۰ ml آب اضافه کنید. مخلوط کرده و به حجم برسانید.

۴-۵۶ محلول استاندارد مرجع برای Na_2O

با استفاده از پیپت یا بورت، ۱۰ ml از محلول KCl بافر سدیم (۱۵۹ g/L)، ۲۰ ml از HCl و سپس حجم‌های مناسبی از محلول استاندارد Na_2O ، ۵۰ ppm را با پیپت یا بورت به بالن حجم‌سنجی محتوی ۲۰۰ ml آب اضافه کنید. به حجم رسانده و مخلوط کنید.

یادآوری ۱۷- بهتر است نمونه‌های مرجع به صورت اکسید درصد معادل و نیز غلظت به صورت قسمت در میلیون بیان شود. اگر دستگاه مجهز به خوانش دیجیتالی است، جذب یا انتشار را می‌توان برای خوانش مستقیم بر حسب درصد تنظیم کرد.

۵۷ آماده‌سازی محلول‌های نمونه CaO ، Al_2O_3 ، BaO و MgO

۱-۵۷ روش آماده‌سازی

مقدار ۰٫۲۰۰۰ g نمونه را وزن و به ظرف پلاتینی ۵۰ ml یا ۷۵ ml انتقال دهید، با ۲ ml آب خیس کنید و در حین هم زدن با میله پلاستیکی یا پلاتینی، ۳ ml از HF و ۵ ml از HClO_4 را اضافه کنید. به صورت سر باز تبخیر کنید تا زمانی که فلوریدها شروع به واکنش کنند، سپس ظرف را با سرپوش پلاتینی بپوشانید و فقط فضای کافی را برای خروج HF باز بگذارید. هنگامی که کل واکنش پایان یابد، ظرف را خنک کنید و سرپوش و دیواره‌های آن را بشویید، هم بزنید و تا خشک شدن آن را تبخیر کنید. دیواره‌های ظرف را اندکی خنک کنید و با حداقل میزان آب آن را بشویید، ۳ ml تا ۴ ml از HClO_4 را اضافه کنید و مجدداً تبخیر کنید تا خشک شود. ضروری است تا باقی‌مانده فلورید خارج شوند و از تداخل شعله در مرحله بعدی جلوگیری شود. خنک کنید، باقیمانده را در حدود ۲۰ ml از محلول بافر جذب اتمی حل کنید (به زیربند ۵۴-۱ مراجعه شود) و با استفاده از محلول بافر برای شستن ظرف پلاتینی به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml منتقل کنید. با محلول بافر جذب اتمی به حجم رقیق کنید.

۲-۱-۵۷ برای تعیین BaO

محلول نمونه دارای غلظت مناسبی برای تعیین BaO است. غلظت نمونه معادل با ۲ g/L است. محلول‌های رقیق مناسب برای تعیین سایر اکسیدها تهیه شود.

۳-۱-۵۷ برای تعیین Al₂O₃

مقدار ۲۵ ml از محلول نمونه را در بالن حجم‌سنجی ۵۰ ml منتقل و با محلول بافر جذب اتمی به حجم رقیق کنید. این محلول نمونه برای تعیین Al₂O₃ مناسب است. غلظت نمونه = ۱ g/L.

۴-۱-۵۷ تعیین CaO

مقدار ۵ ml از محلول نمونه را در بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ ml منتقل و با محلول بافر جذب اتمی به حجم رقیق کنید. این محلول نمونه برای تعیین Al₂O₃ مناسب است. غلظت نمونه = ۰٫۰۲ g/L.

۵-۱-۵۷ برای تعیین MgO که کم‌تر از ۱۰٪ است

مقدار ۵ ml از محلول نمونه را در بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml منتقل و با محلول بافر جذب اتمی به حجم رقیق کنید. این محلول نمونه برای تعیین Al₂O₃ مناسب است. غلظت نمونه = ۰٫۱ g/L.

۶-۱-۵۷ برای تعیین MgO که بیشتر از ۱۰٪ باشد

از محلول نمونه آماده‌سازی شده برای تعیین CaO (به زیربند ۴-۱-۵۷) مراجعه شود) استفاده کنید.

۵۸ آماده‌سازی محلول‌های نمونه برای تعیین K₂O و Na₂O

۱-۵۸ روش آماده‌سازی

۱-۱-۵۸ مقدار ۰٫۱۰۰۰ g نمونه را وزن و به ظرف پلاتینی ۵۰ ml یا ۷۵ ml انتقال دهید، با ۱ ml آب خیس کنید و در حین هم زدن با میله پلاستیکی یا پلاتینی، ۲ ml تا ۳ ml از HF و ۵ ml از HClO₄ را اضافه کنید. به صورت بیان شده در زیربند ۱-۵۶ تبخیر کنید اما تکرار تبخیر با HClO₄ اضافی لازم نیست. باقی‌مانده خشک را در ۱۰ ml تا ۱۵ ml آب و ۲ ml از HCl حل کنید. به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml منتقل کنید. این محلول برای تعیین Na₂O و K₂O به میزان بیشتری رقیق می‌شود.

۲-۱-۵۸ برای تعیین Na₂O

مقدار ۱۰ ml از محلول نمونه را به بالن حجم‌سنجی ۱ L حاوی حدود ۲۰۰ ml آب منتقل و ۱۰ ml از محلول KCl بافر سدیم (۱۵۹ g/L) و ۱۹٫۸ ml از HCl را با بورت اضافه کنید. به حجم رقیق و مخلوط کنید. غلظت نمونه = ۰٫۱۰۱ g/L.

۳-۱-۵۸ برای تعیین K_2O

مقدار ۱۰ ml از محلول نمونه را در بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml منتقل و ۱ ml از محلول NaCl بافر کلسیم (۱۸۹ g/L) و ۱/۸ ml از HCl را با بورت اضافه کنید. به حجم رقیق و مخلوط کنید. غلظت نمونه = ۰/۱ g/L.

۵۹ مقایسه نمونه‌ها با استانداردهای مرجع

۱-۵۹ دستگاه را برای اکسید عنصری مورد نظر طبق دستورالعمل سازنده به پارامترهای عملیاتی مناسب تنظیم کنید. دستگاه برای تعیین BaO ، Al_2O_3 ، CaO و MgO در حالت جذب و برای تعیین Na_2O و K_2O در حالت نشری عمل می‌کند. هنگامی که پایداری نتایج تحقق یابد، حداقل سه خوانش مجزا از نمونه و دو خوانش از استانداردهای مرجع که خوانش نمونه را «براکت» می‌کنند به دست آورید. خوانش‌های نمونه و استانداردها را میانگین بگیرید و غلظت نمونه را با درون‌یابی تخمین بزنید. تکنیک مقایسه «براکتینگ» باید فارغ از چگونگی ثبت داده‌ها رعایت شود. دستورالعمل‌های سازنده در مورد رسیدگی به داده‌ها، زمینه و تصحیح منحنی، در صورت وجود، باید رعایت شود.

تعیین SO_3 (گوگرد کل)

۶۰ روش اجرای آزمون

۱-۶۰ مقدار ۲g یا ۳g از نمونه را به صورت توصیف‌شده در بند ۳۴ آماده‌سازی و در بشر ۴۰۰ ml به ۲۰۰ ml رقیق کنید. تا هنگام جوشش حرارت دهید و به آهستگی ۱۰ ml از محلول $BaCl_2$ ، ۱۰٪ را در حین هم زدن محلول اضافه کنید. به صورت پوشیده به مدت ۳۰ min هضم کنید و برای ۱h تا ۲h خنک کنید. رسوب را بر روی کاغذ صافی بافت ریز (نرم) ۷cm یا ۹cm صاف کنید. به دقت کل رسوب را به کمک تکه‌ای از خمیر کاغذ به صافی منتقل کنید. ۶بار تا ۸ بار با آب سرد بشویید.

۲-۶۰ رسوب را به بوتله وزن‌شده اضافه کنید، نیم‌سوز کنید و در دمای $700^\circ C$ تا $800^\circ C$ برای مدت ۳۰ min مشتعل نمایید. در خشکانه خنک کنید و به صورت $BaSO_4$ وزن نمایید.

۳-۶۰ روش محاسبه

درصد SO_3 را با معادله (۲۱) حساب کنید:

$$SO_3, \% = wt \times (0.343 \times 100) / wt \text{ نمونه} \quad (22)$$

تعیین B_2O_3

۶۱ واکنشگرها

۱-۶۱ هیدروکلریک اسید (۰,۱N)

۸,۵ ml از HCl را با آب مقطر به حجم ۱L برسانید.

۲-۶۱ مانیتول

درجه واکنشگر

۳-۶۱ سدیم هیدروکسید (۶N)

محلول NaOH، تقریباً ۶N، ۲۴۰ g/L، آب مقطر و B_2O_3 را آماده‌سازی کنید. این محلول باید در مخزن‌های پلاستیکی آماده‌سازی و ذخیره‌سازی شود زیرا محلول‌های NaOH سبب خوردگی ظروف شیشه‌ای بوروسیلیکات می‌شوند.

۴-۶۱ محلول هیدروکسید سدیم (۱N)

یک قسمت از محلول NaOH، ۶N را با ۵ قسمت از آب مقطر رقیق کنید و در مخزن پلاستیکی ذخیره نمایید.

۵-۶۱ سدیم هیدروکسید، محلول استاندارد (۰,۰۵N)

محلول NaOH تقریباً ۰,۰۵ N، ۲ g/L، آب مقطر را آماده‌سازی کنید و در مخزن پلاستیکی ذخیره نمایید. آن را با استفاده از شناساگر فنل فتالئین در برابر فتالات پتاسیم اسید NIST SRM No. 84h استانداردسازی کنید.

۶-۶۱ هیدروکسید سدیم، محلول استاندارد (۰,۱N)

محلول NaOH، ۰,۱ N، ۴ g/L، را به مانند محلول استاندارد NaOH، ۰,۰۵ N آماده‌سازی کنید.

۶۲ روش اجرای آزمون

۱-۶۲ مقدار ۱,۰۰۰ g از نمونه و ۳g از Na_2CO_3 را وزن و به ظرف پلاتینی یا بوتله مناسب منتقل کنید. به خوبی مخلوط کنید، بپوشانید و به تدریج بر روی سوزاننده گرما دهید تا این که مذاب روشنی به دست آید. ظرف یا بوتله را بچرخانید تا مذاب در لایه نازکی منجمد شود. ظرف را بپوشانید و خنک کنید. بوتله را، در صورت استفاده، در بشر ۲۵۰ ml قرار دهید. ۱۵ ml از HCl (1+1) را به مذاب سرد اضافه کنید، بپوشانید و در دمای اتاق هضم را انجام دهید تا این که مذاب تفکیک شود. محلول را به بشر ۲۵۰ ml منتقل کنید. ظرف و پوشش آن را با آب سرد بشویید. اگر ذرات جرم ذوب به پوشش مورد استفاده در هنگام ذوب چسبیده باشند، آن‌ها را با به‌وسیله صیقل دادن رفع کنید. تا حدود ۸۰ ml رقیق کنید.

۶۲-۲ میزان pH را با استفاده از محلول NaOH، ۶N و ۱N و HCl، ۰.۱N و با استفاده از pH سنج یا نشانگر مناسب (ارغوانی بروموکروزول عالی است زیرا رنگ آن در دامنه pH مورد نظر سبز است) بین ۵.۰ و ۵.۵ تنظیم کنید. ضمن اطمینان از قرار داشتن pH در دامنه ۵.۰ تا ۵.۵ در سراسر مدت هضم، عملیات هضم را در دمای ۶۵°C تا ۹۵°C برای مدت ۲۰ min تا ۳۰ min در روی صفحه داغ یا حمام بخار انجام دهید. در صورت لزوم برای تنظیم pH، HCl، ۰.۱N را اضافه کنید. در طول مدت هضم، جوشش بخار هوای عاری از CO₂ انجام می‌شود که این امر موجب حذف CO₂ و جلوگیری از ایجاد حباب‌های بزرگ می‌شود. با استفاده از مخروط پلاتینی و در صورت نیاز با استفاده از مکش، صاف کردن را با کاغذ زیر ۱۱cm انجام دهید و مایع زیر صافی را در بشر ۴۰۰ml جمع کنید. ژل را به کاغذ صافی بافت درشت (زبر) منتقل کنید و ۸ بار تا ۱۰ بار با آب داغ بشویید. حجم نهایی مایع زیرصافی باید ۲۰۰ml تا ۲۲۵ml باشد.

۶۲-۳ محلول را به دمای اتاق خنک کنید. میزان pH را با HCl، ۰.۱N و NaOH، ۰.۰۵N افزوده شده از بورت تنظیم کنید. هنگامی که pH برابر با ۵.۴ به دست بیاید، خوانش بورت را ثبت کنید. ۴۰g از مانیتول را به محلول اضافه کنید و آن را با محلول NaOH، ۰.۰۵N تیترا کنید تا این که مقدار pH برابر با ۶.۸ به دست بیاید. حجم محلول NaOH موردنیاز بین pH ۵.۴ و pH ۶.۸ معیاری از B₂O₃ موجود در نمونه را ارائه می‌دهد.

۶۲-۴ روش محاسبه

درصد B₂O₃ را با معادله (۲۳) حساب کنید:

$$B_2O_3, \% = [(0.04382 \times V \times N) / W] \times 100 \quad (23)$$

که در آن:

V محلول استاندارد NaOH مورد نیاز برای تیتراسیون بین pH ۵.۴ و pH ۶.۸،

N نرمالیتته محلول NaOH، و

W نمونه برحسب g.

۶۲-۵ تیتراسیون شاهد

تیتراسیون نمونه باید از طریق تیتراسیون شاهد تعیین شده در نمونه‌ای از شیشه‌ای که فاقد B₂O₃ باشد و با استفاده از روش بالا انجام شود.

یادآوری ۱۸- روش بالا برای تجزیه شیشه‌های دارای B₂O₃ حداکثر ۵٪ مناسب است. اگر میزان بیش از این باشد، نمونه ۰.۵g را وزن و آن را با محلول NaOH، ۰.۱ تیتراسیون کنید. همچنین در صورت تجزیه شیشه‌هایی با مقادیر بالای B₂O₃، ضروری است ضریب تصحیح را اعمال کنید. این ضریب تصحیح توسط هر تجزیه‌گر و بر مبنای تجزیه NIST SRM شماره ۹۳ یا شماره ۹۳a یا (تصحیح برای افت اشتعال در ۸۰۰°C تعیین می‌شود).

یادآوری ۱۹- اگر شیشه دارای یون فلئورید یا سایر کمپلکس‌های آنیونی باشد که هنگام تیتراسیون بین pH ۵/۴ و pH ۶/۸، قلیا را مصرف می‌کنند، تیتراسیون با تنظیم pH به ۶/۳ و سپس افزودن مانیترول و تیتراسیون برگشتی به pH ۶/۳ انجام می‌شود. چون کل اسید بوریک تیتراسیون می‌شود، تصحیح حجمی به تیتراسیون بر مبنای میلی‌لیتر تیتراسیون مورد استفاده به صورت جدول ۶ افزوده می‌شود:

جدول ۸- ضریب های تصحیح تیتراسیون

تیتراسیون مورد استفاده ml	تصحیح ml	تیتراسیون مورد استفاده ml	تصحیح ml
۱	۰/۰۵	۱۴	۰/۲۶
۲	۰/۰۸	۱۶	۰/۲۹
۴	۰/۱۳	۱۸	۰/۳۱
۶	۰/۱۶	۲۰	۰/۳۳
۸	۰/۱۹	۲۴	۰/۳۶
۱۰	۰/۲۲	۲۸	۰/۴۰
۱۲	۰/۲۴		

در صورت لزوم، تصحیح الزام شده در یادآوری ۱۸ نیز انجام می‌شود.

تعیین فلئورید از طریق جدایش پیرویدرولیز و اندازه‌گیری الکتروود یونی مشخصه

۶۳ واکنشگرها

۱-۶۳ محلول استاندارد فلورید A (۱ml=۱mg F=۱۰۰۰ppm)

حدود ۵۰g از فلورید سدیم (NaF) را در بوتله پلاتینی در دمای ۴۵۰°C تا ۵۰۰°C برای مدت ۱۵ min حرارت دهید. آن را بپوشانید و در خشکانه خنک کنید. ۲/۲۱۵۲g از NaF را وزن کنید، آن را به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰۰ ml منتقل کنید و آن را حل و به حجم رقیق کنید و سپس در بطری پلی‌اتیلن نگهداری نمایید.

۲-۶۳ محلول استاندارد فلورید B (۱ml=۰/۰۱mg F=۱۰ppm)

با استفاده از پیپت ۱۰ml از محلول فلورید استاندارد A را به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰۰ ml منتقل کنید. به حجم رقیق، آن را مخلوط و سپس در بطری پلی‌اتیلن نگهداری نمایید.

۳-۶۳ سدیم کلرید - محلول بافر سدیم استات (pH ۵/۵)

مقدار ۶۰g از سدیم کلرید (NaCl) و ۷۰g از سدیم استات (NaC₂H₃O₂) را وزن و آن را در حدود ۹۰۰ml آب حل کنید. با افزودن استیک اسید و با استفاده از PH متر، میزان pH آن را به ۵/۵ تنظیم کنید. به ۱۰۰۰ml رقیق کنید. ۲L تا ۳L از این محلول را آماده و در بطری پلی‌اتیلن نگهداری کنید.

۴-۶۳ محلول سدیم هیدروکسید (۰,۱N)

مقدار ۴/۰ g از سدیم هیدروکسید (NaOH) را در ۱L آب حل و در بطری پلی اتیلن نگهداری کنید.

۵-۶۳ اورانیوم اکسید

با گرمایش اورانیل استات ($UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) در ظرف پلاتینی در دمای $300^\circ C$ به مدت ۱h و سپس در دمای $700^\circ C$ به مدت ۳h، اورانیوم اکسید (U_3O_8) را آماده سازی کنید؛ ۱۵۰g اورانیل استات، ۱۰۰g از U_3O_8 را حاصل می کند.

۶۴ وسایل (به شکل ۱ مراجعه شود)

۱-۶۴ کوره لوله ای

کوره لوله ای شکافی با مخزن حرارتی به قطر ۳۸ mm و به طول ۳۰۵mm قابل بهره برداری در دمای $1000^\circ C$ یا ترجیحاً $1150^\circ C$ و مجهز به کنترل دمایی مناسب.

۲-۶۴ لوله احتراق

شیشه فیوز سیلیکا^۱، با قطر خارجی ۳۰mm و طول ۵۶۰mm که یک انتهای آن بسته شده است. طول ۲۵۴mm از لوله با قطر خارجی ۱۰mm (خروجی) در زاویه قائم در انتهای بسته لوله درزبندی شده است. طول ۵۰mm از لوله با قطر خارجی ۷mm (ورودی) از انتهای باز لوله درزبندی شده است. در هنگام سرهم کردن، انتهای درزبندی شده (خروجی) در برابر یک انتهای کوره محکم نگه داشته می شود و آن را آن قدر داغ نگه می دارد تا از تبرید یون فلئوریدی جلوگیری شود. انتهای باز لوله با درپوش لاستیکی بسته می شود. همچنین بهتر است دیواره ترموکوپل لوله با قطر خارجی ۷mm و با طول ۱۷۸mm در انتهای بسته لوله درزبندی شود.

۳-۶۴ بطری شستشوی گاز^۲

با کلاهک ۱۲۵ml با دیسک متخلخل زبر. حدود سه چهارم بطری با آب پر می شود.

۴-۶۴ گاز استوانه اکسیژن

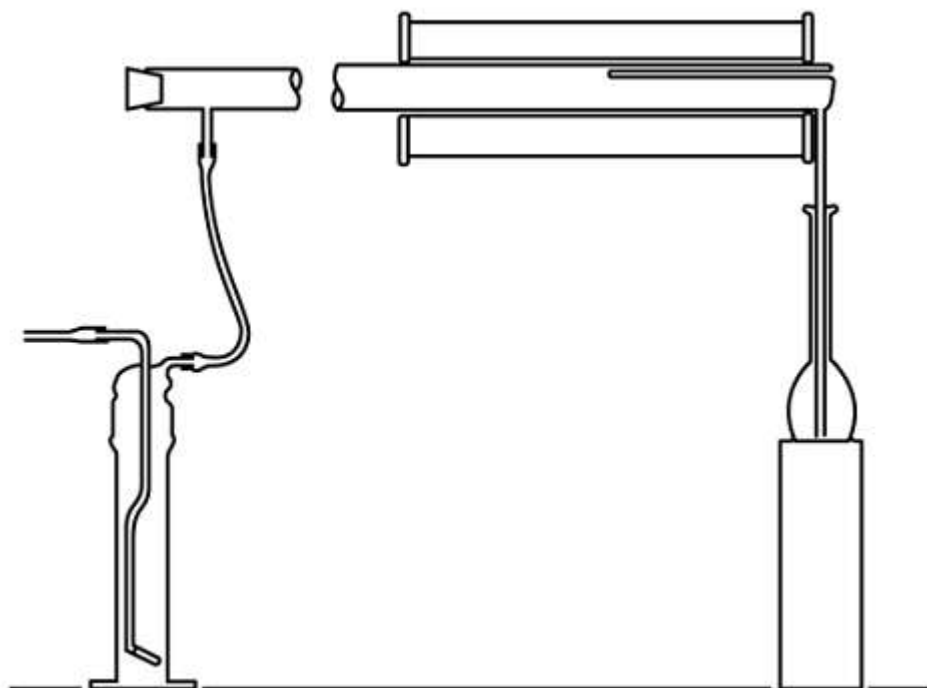
استوانه باید مجهز به شیر کاهنده دو مرحله ای و تنظیم کننده جریان گاز برای نرخ جریان $1 \text{ ft}^3/\text{h}$ تا $10 \text{ ft}^3/\text{h}$ باشد.

۵-۶۴ الکتروود یون مشخصه فلورید و الکتروود مرجع

چند نمونه از این الکتروودها به صورت تجاری وجود دارند. هم یون الکتروود یون مشخصه و هم الکتروود مرجع باید از یک سازنده باشند و دستورالعمل های عملیاتی سازنده باید در کاربرد آنها رعایت شود.

1- Fused high-silica glass

۲- بطری شبیه به کورنینگ شماره ۳۱۷۶۰ یا کیمبل شماره ۲۸۲۱۵ برای این کار مناسب است.



شکل ۱- دستگاه پیروهیدرولیز فلئورید

۶-۶۴ الکترومتر

pH مترها و الکترومترهای تجاری متعددی برای اندازه‌گیری‌های یون مشخصه موجود هستند که در کاربرد آنها باید دستورالعمل‌های عملیاتی سازنده رعایت شود.

۶-۶۴ قایق احتراق

قایق احتراق به طول ۸۹mm و عرض ۱۲۷mm از جنس نیکل یا پلاتین سنگین مطلوب است.

۶۵ روش کار پیروهیدرولیز

۶۵-۱ مقدار ۱/۰۰۰ g از پودر شیشه (عبوری از مش ۲۰۰) را وزن کنید و به هاون عقیق انتقال دهید. ۳g از U_3O_8 را وزن کنید، حدود ۱g از آن را به هاون منتقل کنید و به خوبی با پودر کردن مخلوط کنید. آن را به تکه‌ای از کاغذ گلاسه^۱ منتقل کنید؛ هاون را دو بار افزودن متوالی U_3O_8 باقی‌مانده بشوید و هر بار مقدار افزوده را به کاغذ منتقل کنید. نهایتاً به خوبی در روی کاغذ مخلوط کنید و آن را به صورت یکنواخت به کف قایق احتراق منتقل کنید. به دقت کل ماده نمونه را از هاون و کاغذ برس بزنید تا از اتلاف آن جلوگیری شود.

1- Glazed paper

۶۵-۲ کوره را به دمای 1000°C یا ترجیحاً 1150°C برسانید. با استفاده از پیپت، ۱۰ ml از محلول NaOH، ۰٫۱N، را به بالن حجم‌سنجی پلاستیکی ۱۰۰ ml منتقل کنید و ۵۰ ml آب اضافه کنید (به یادآوری ۱۹ مراجعه شود). جریان اکسیژن را به $3\text{ ft}^3/\text{h}$ تا $4\text{ ft}^3/\text{h}$ تنظیم کنید. بالن را در زیر لوله خروجی قرار دهید به گونه‌ای که تا انتهای بالن امتداد داشته باشد. لوله خروجی باید با انتهای کوره تماس داشته باشد. نمونه را در مرکز منطقه داغ قرار دهید و انتهای باز لوله را با درپوش لاستیکی ببندید. به مدت ۴۵min پیروهِیدرولیز کنید.

۶۵-۳ هنگامی که پیروهِیدرولیز کامل شد، محلول جاذب را از زیر لوله خروجی بردارید و بیرون لوله را بشوید. به دقت محلول را با HCl، ۰٫۱N، تا نقطه انتهایی فنل فتالئین خنثی کنید؛ ۱۰ ml از بافر pH ۵٫۵ را اضافه و به حجم رقیق کنید.

یادآوری ۲۰- دو میلی‌لیتر از محلول NaOH، ۰٫۱N، برای جذب تا ۱٫۵٪ یون فلئورید (۱۵mg) در نمونه ۱g مطلوب است و همین مقدار نیز اندکی اضافی است. اگر یون فلئورید بیشتری انتظار رود، از ۲۰ ml محلول NaOH برای تا ۳٫۵٪ یون فلئورید استفاده کنید. برای مقادیر بالاتر، نمونه ۰٫۵g را وزن و از ۲۰ ml محلول NaOH استفاده کنید. این امر برای شیشه‌های آپال یون فلئورید که معمولاً محتوی ۵٪ تا ۶٪ یون فلئورید هستند رضایت‌بخش است. ۴۰ ml آب را به ۲۰ ml محلول NaOH اضافه کنید تا حجم ۶۰ ml طی پیروهِیدرولیز حفظ شود.

۶۶ روش اندازه‌گیری یون مشخصه

۱-۶۶ محلول‌های واسنجی

۱-۱-۶۶ محلول واسنجی ($1\text{ml}=1\text{mg F}=1000\text{ppm}$)

مقدار ۲٫۲۱۵ g از NaF خشک را وزن کنید (به زیربند ۶۳-۱ مراجعه شود)؛ به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰۰ ml منتقل کنید، حل نمایید و تا حدود ۸۰۰ ml رقیق کنید. ۱۰۰ ml بافر سدیم کلرید-سدیم استات، pH ۵٫۵، را اضافه کنید؛ تا حجم رسانده و مخلوط کنید. بلافاصله آن را به بطری پلی‌اتیلن منتقل و در آن نگه‌داری کنید.

۲-۱-۶۶ محلول واسنجی ($1\text{ml}=0.1\text{mg F}=100\text{ppm}$)

با استفاده از پیپت ۱۰۰ ml از محلول فلورید استاندارد A را به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰۰ ml منتقل کنید. ۱۰۰ ml از بافر با pH ۵٫۵ را اضافه کنید و به حجم رسانده و مخلوط کنید. آن را در بطری پلی‌اتیلن نگه‌داری کنید.

۳-۱-۶۶ محلول واسنجی ($1\text{ml}=0.01\text{mg F}=10\text{ppm}$)

با استفاده از پیپت، ۱۰ ml از محلول فلورید استاندارد A را به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰۰ ml منتقل کنید. ۱۰۰ ml از بافر با pH ۵٫۵ را اضافه کنید و به حجم رسانده و مخلوط کنید. آن را در بطری پلی‌اتیلن نگه‌داری کنید.

۴-۱-۶۶ محلول واسنجی ($1\text{ml}=0,001\text{mg F}=1\text{ppm}$)

با استفاده از پی‌پت، ۱ ml از محلول فلورید استاندارد B را به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰۰ ml منتقل کنید. ۱۰۰ ml از بافر با pH ۵٫۵ را اضافه کنید و به حجم رسانده و مخلوط کنید. آن را در بطری پلی‌اتیلن نگه‌داری کنید.

۵-۱-۶۶ محلول واسنجی ($1\text{ml}=0,0001\text{mg F}=0,1\text{ppm}$)

با استفاده از پی‌پت، ۱۰ ml از محلول فلورید استاندارد B را به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰۰ ml منتقل کنید. ۱۰۰ ml از بافر با pH ۵٫۵ را اضافه کنید و به حجم ساند و مخلوط کنید. آن را در بطری پلی‌اتیلن نگه‌داری کنید.

۶-۱-۶۶ محلول واسنجی ($1\text{ml}=0,00007\text{mg F}=0,07\text{ppm}$)

با استفاده از پی‌پت، ۷ ml از محلول فلورید استاندارد B را به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰۰ ml منتقل کنید. ۱۰۰ ml از بافر با pH ۵٫۵ را اضافه کنید و به حجم ساند و مخلوط کنید. آن را در بطری پلی‌اتیلن نگه‌داری کنید.

۷-۱-۶۶ محلول واسنجی ($1\text{ml}=0,00004\text{mg F}=0,04\text{ppm}$)

با استفاده از پی‌پت، ۴ ml از محلول فلورید استاندارد B را به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰۰ ml منتقل کنید. ۱۰۰ ml از بافر با pH ۵٫۵ را اضافه کنید و به حجم ساند و مخلوط کنید. آن را در بطری پلی‌اتیلن نگه‌داری کنید.

۲-۶۶ اندازه‌گیری

۱-۲-۶۶ الکترودها و سنج‌ها^۱ را طبق دستورالعمل‌های سازنده نصب کنید. ۲۰ ml تا ۲۵ ml از محلول واسنجی‌کننده را به بشر پلی‌اتیلن ۵۰ ml یا ۱۰۰ ml انتقال دهید. مگنت کوچکی را اضافه کنید، بشر را در هم‌زن مغناطیسی قرار دهید و با سرعت پایین تا متوسط هم بزنید. الکترودها را جاگذاری کنید و مقدار میلی‌ولت را در هنگام رسیدن به تعادل (معمولاً در عرض ۱ min) اندازه‌گیری کنید.

۲-۲-۶۶ پاسخ محلول‌های واسنجی‌کننده را در کاغذ نیمه‌لگاریتمی رسم کنید که در آن مقادیر میلی‌ولت در مقیاس خطی و غلظت‌های یون فلورید بر حسب ppm در مقیاس لگاریتمی قرار می‌گیرند. پاسخ الکترودها به افزایش غلظت فلورید منفی است. الکترودها مناسب و درست باید تفاوتی در حدود ۵۹ mV در هر ده برابر افزایش یا کاهش در غلظت را در دامنه ۰٫۱ ppm F تا ۱۰۰۰ ppm F ارائه دهد. در زیر غلظت ppm ۰٫۱، پاسخ F معمولاً غیرخطی است. غلظت ۰٫۰۴ ppm F عموماً پایین‌ترین حد اندازه‌گیری عملی است.

۳-۲-۶۶ نمونه‌ها به صورت همسان با محلول‌های واسنجی‌کننده اندازه‌گیری می‌شوند. در عمل، فقط لازم است عدد ضروری محلول‌های واسنجی‌کننده در بین خوانش‌های نمونه قرار بگیرد. واسنجی در هر بار تجزیه

نمونه برای تصحیح انحراف نتایج الکترودی انجام دهید. غلظت محلول‌های نمونه از نمودار واسنجی- میلی‌ولت برحسب غلظت-خوانش می‌شود.

۳-۶۶ روش محاسبه

درصد یون فلورئورید را با معادله (۲۴) حساب کنید:

$$(24) \quad \text{wt} (\text{نمونه} \times 100) / \text{نمونه ppm} = \%, \text{ فلورئورید}$$

مثال:

۹۵ppm موجود در نمونه

۱g نمونه گرفته شده

$$\% = 95 / (100 \times 1) = 0.95$$

یادآوری ۲۱- مراقب الکتروود فلوریدی باشید: اگر الکتروود کدر به نظر برسد می‌توان آن را به آهستگی با صیقل‌دادن سطح بلوری با خمیر آبی سریم اکسید تمیز کرد. الکترودی که برای مدتی مورد استفاده قرار نگرفته باشد را می‌توان چند ساعت در محلول حدود ۲ppm فلورید غوطه‌ور کرد. اگر الکتروود مکرر مورد استفاده قرار گرفته باشد، می‌توان آن را در چنین محلولی نگهداری کرد. با این پیش‌فرآوری، دقت برای غلظت‌های پایین به میزان قابل‌ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد.

تعیین P_2O_5 با روش مولیبدو - وانادات

۶۷ ملاحظات کلی

۶۷-۱ شیشه‌های تجاری سودالایم تنها دارای مقادیر بسیار اندکی فسفات (P_2O_5) هستند P_2O_5 بدون جدایش‌های قبلی تعیین می‌شود. تداخل آرسنیک قابل صرف‌نظر کردن است؛ تقریباً As_2O_3 ۰/۶٪ به صورت آرسنات را می‌توان در ۱g نمونه قابل اغماض کرد. دامنه مقدار P_2O_5 از ۰/۰٪ تا ۰/۰۴٪ با استفاده سل‌های جذبی مسیر پرتو ۵cm تعیین می‌شود و برای مقادیر بیشتر تا ۰/۲۰٪ P_2O_5 از سل‌های ۱cm استفاده می‌شود.

۶۸ واکنشگرها

۱-۶۸ محلول واکنشگر مولیبدات

مقدار ۵۰ g آمونیوم مولیبدات ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) یا ۶۵g مولیبدات سدیم ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) را در ۵۰۰ml آب (گرم در صورت لزوم) حل کنید. آن را به ۱L رقیق و در بطری پلی‌اتیلن نگهداری کنید.

۲-۶۸ محلول استاندارد فسفات ($1 \text{ ml} = 1 \text{ mg } P_2O_5$)

مقدار ۱/۹۱۷۳g فسفات پتاسیم دی‌هیدروژن (KH_2PO_4)، خشک‌شده در دمای $110^\circ C$ ، را در آب حل و به ۱L رقیق کنید. آن را در بطری پلی‌اتیلن نگهداری کنید.

۳-۶۸ محلول استاندارد فسفات (۱ ml = ۰.۱ mg P₂O₅)

مقدار ۱۰۰ ml محلول فسفات استاندارد فسفات (۱ ml = ۱ mg P₂O₅) را به ۱L رقیق کنید. آن را در بطری پلی اتیلن نگهداری کنید.

۴-۶۸ محلول واکنشگر وانادات

مقدار ۲/۵ g وانادات آمونیوم (NH₄VO₃) را در ۵۰ ml آب (گرم در صورت لزوم) حل کنید. آن را خنک کنید، ۲۰ ml از HNO₃ را اضافه و به ۱L رقیق کنید. آن را در بطری پلی اتیلن نگهداری کنید.

۶۹ روش اجرای آزمون

۱-۶۹ مقدار ۱ g نمونه را در ظرف پلاتینی ۵۰ ml تا ۷۵ ml وزن کنید؛ ۲ ml آب، ۵ ml تا ۶ ml از HF، ۵ ml تا ۶ ml از HClO₄ و ۲ ml تا ۳ ml از HNO₃ را اضافه و به صورت توصیف شده در ۱۱-۱ ادامه دهید. تا خشک شدن تبخیر کنید. برای خشک کردن بازمانده، ۵ ml از HNO₃ (1+2) و ۵ ml آب را اضافه کنید. گرم کنید تا نمک‌ها حل شوند. محلول را به بالن حجم‌سنجی ۵۰ ml انتقال دهید. اگر محلول حالت ابری داشته باشد، تکه‌ای از خمیر کاغذ را اضافه کنید و به وسیله کاغذ صافی نرم ۵/۵ cm به درون بالن صاف کنید و ۳ بار تا ۴ بار با آب سرد بشویید.

۲-۶۹ خنک کنید و ۵ ml از محلول وانادات را از طریق پیپت اضافه و مخلوط نمایید؛ به حجم رسانده و مخلوط کنید و بعد از ۵ min، جذب یا نشر درصدی را در ۴۶۰ nm اندازه‌گیری کنید. در صورت نیاز از سل‌های جذبی ۱۰ mm یا ۵۰ mm استفاده کنید. واکنشگر شاهد را به صورت مرجع فتومتر آمواده‌سازی کنید. آن را با منحنی استاندارد مقایسه کنید.

۳-۶۹ روش محاسبه

درصد P₂O₅ را با معادله (۲۵) حساب کنید:

$$P_2O_5, \% = (mgP_2O_5 / wt_{نمونه}) \times 0.1 \quad (25)$$

۷۰ آماده‌سازی منحنی استاندارد

۱-۷۰ برای دامنه از P₂O₅ ۰.۱۰۰٪ تا P₂O₅ ۰.۴٪.

یک سری از بالن‌های حجم‌سنجی ۵۰ ml محتوی ۰.۱ mg، ۰.۲ mg، ۰.۳ mg و ۰.۴ mg از P₂O₅ و ۵ ml از HNO₃ (1+2) را آماده‌سازی کنید. به حدود ۳۰ ml رقیق و مانند مراحل زیر بند ۶۹-۲ ادامه دهید. جذب یا نشر درصدی را در سل‌های جذبی مسیر پرتو ۵ cm اندازه‌گیری کنید. (فراوانی مورد انتظار ۰.۴ mg از P₂O₅ تقریباً ۰.۴۰۰ است). محلول P₂O₅ ۰.۱۰۰ مرجع فتومتر است. جذب را در برابر P₂O₅ در واحدهای ۰.۱ mg در کاغذ نمودار خطی یا نشر درصدی را در کاغذ نمودار نیمه‌لگاریتمی تصویر کنید.

۲-۷۰ برای دامنه P_2O_5 ۰/۱٪ تا P_2O_5 ۰/۲٪

یک سری از بالن‌های حجم‌سنجی ۵۰ ml محتوی ۰/۱۰ mg، ۰/۱۵ mg، ۱/۰ mg، ۱/۵ mg و ۲/۰ mg از P_2O_5 را به مانند آن چه که در زیربند ۶۹-۱ توصیف شده است (مگر به استثنای استفاده از سل‌های جذبی مسیر پرتو ۱ cm) آماده‌سازی کنید.

تعیین رنگ‌سنجی آهن دو ظرفیتی با استفاده از ۱،۱۰- فنانترولین

۷۱ ملاحظات کلی

۱-۷۱ شرایط تعادلی در شیشه فلینت سودالایم به گونه‌ای است که بخش عمده آهن کل به صورت اکسید فریک (Fe_2O_3) گونه‌های اکسیده با کسر کوچکی در حالت اکسید فروی (FeO) احیایی وجود دارد. در این روش، می‌توان با اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری (فتومتری طیفی) کمپلکس آهن ۱،۱۰ فنانترولین مقدار آهن احیایی را تعیین کرد.

۲-۷۱ برای اجتناب از آلودگی با آهن، نمونه باید در ظرف عقیق پودر شود تا از الک شماره ۲۰۰ رد شود. پودر کردن مواد در برخی واسطه‌ها، مانند کربن تتراکلرید، موجب کاهش احتمال گرمایش موضعی ذرات شیشه می‌شود که ممکن است سبب اکسیداسیون بخش‌هایی از آهن فرو شود.

۳-۷۱ در این روش، زمان از ابتدای پاک‌سازی تا افزودن ۱،۱۰ فنانترولین اهمیت کلیدی دارد. زمان‌های فهرست‌شده در زیربند ۷۴-۱ باید اکیداً رعایت شود.

۷۲ دستگاه (به شکل ۲ مراجعه شود)

۱-۷۲ ظرف واکنش

بطری پلاستیکی یا TFE-فلئوروکربن یا بشر با ظرفیت ۴۰۰ ml از ظرف برای جلوگیری از ورود هوا (اکسیژن) در هنگام واکنش نمونه با واکنشگرها استفاده می‌شود. همانگونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، ظرف می‌تواند مجهز به درپوش لاستیکی باشد یا می‌تواند به صورت بشری باشد که لبه آن برداشته شده است و کف محفظه دیگر بر روی بالای آن قرار گرفته است و دارای دهانه‌های مناسبی برای وارد شدن گاز خالص، شناساگرها و لوله منفذدار است.

۲-۷۲ لوله پلاستیکی

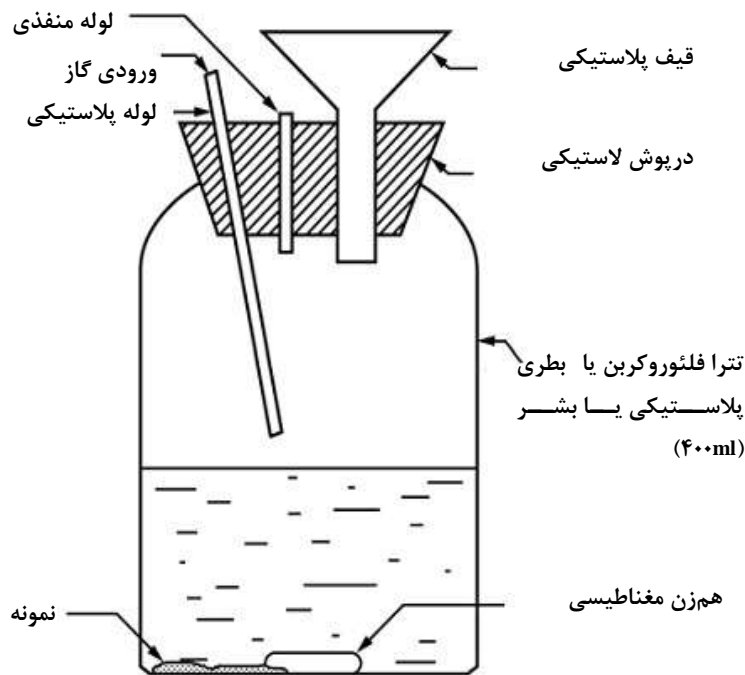
از لوله پلاستیکی برای وارد کردن گاز پاک‌سازی به درون ظرف استفاده می‌شود. توصیه می‌شود که بین لوله پلاستیکی و سیلندر گاز از اتصالی استفاده شود تا بتوان به آسانی اتصال و قطع اتصال را انجام داد.

۳-۷۲ قیف

قیف امکان افزودن واکنشگرها را به نمونه بدون مداخله در هوای پاک‌سازی‌شده در ظرف فراهم می‌سازد.

۴-۷۲ لوله منفذدار

لوله منفذدار امکان خروج گاز را در هنگام افزودن واکنشگرها از طریق قیف فراهم می‌سازد. در صورت نبود لوله منفذی، معرف‌ها ممکن است به علت قرار داشتن ظرف در فشار مثبت از طریق قیف با فشار به بیرون برگردانده شوند.



شکل ۲- ظرف واکنش آهن فرو

۷۳ واکنشگرها و مواد

۱-۷۳ مخلوط اسید هیدروفلوئوریک/اسید هیدروکلریک

مقدار ۲۰۰ ml از هیدروفلوئوریک اسید (HF) را با ۱۰۰ ml از هیدروکلریک اسید ۱+۱ (HCl) مخلوط و آن را در بطری پلی‌اتیلن نگهداری کنید. با جوشاندن مخلوط با نیتروژن، کربن دی‌اکسید یا آرگون به مدت ۱h قبل از استفاده، اکسیژن را از آن خارج کنید.

۲-۷۳ اسکوربیک اسید

۳-۷۳ محلول ۱،۱۰ فنانترولین (۰،۵٪)

مقدار ۲،۵ g از فنانترولین هیدروکلرید ۱،۱۰ را در ۱۰۰ ml آب دی‌یونیزه حل کنید.

۴-۷۳ محلول سدیم استات (۲M) (۲۷۲g سدیم استات در لیتر)

هر بار ۲ تا ۴L را آماده‌سازی کنید، در صورت لزوم صاف کنید و در بطری پلی‌اتیلن ننگه‌داری نمایید.

۷۳-۵ بوریک اسید ، محلول اشباع

مقدار ۹۰ g بوریک اسید (H_3BO_3) را به ۱۸۰۰ ml آب دی‌یونیزه اضافه کنید.

۷۳-۶ محلول ذخیره آهن (آهن=۱mg/ml)

مقدار ۳٫۵۱۰۴ g فرو آمونیوم سولفات $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ را وزن و به بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ ml منتقل کنید. در آب حل کنید، ۸ml تا ۱۰ml از HCl غلیظ اضافه کنید و به حجم رسانده و مخلوط کنید.

۷۳-۷ محلول استاندارد آهن را رقیق کنید (آهن=۰٫۰۱mg/ml)

با استفاده از پیت ۱۰ml محلول ذخیره آهن را به بالن حجم‌سنجی ۱L منتقل کنید و تا علامت‌گذاری با آب دی‌یونیزه رقیق و به طور کامل مخلوط کنید.

۷۳-۸ نیتروژن، دی‌اکسید کربن یا گاز سیلندر آرگون

سیلندر باید مجهز به شیر کاهنده دومرحله‌ای و تنظیم‌کننده جریان گاز برای نرخ جریان ۲۸ L/h تا L/h باشد.

۷۴ روش اجرای آزمون

۷۴-۱ مقدار ۰٫۵۰۰۰g از شیشه پودر شده وزن شده را به ظرف واکنش ۴۰۰ میلی‌لیتری پلاستیکی یا از جنس TEF-تترا فلئوئور کربن دارای میله هم‌زن کوچک با پوشش پلاستیکی، منتقل کنید. دستگاه پاک‌سازی هوا (شکل ۲) را در ظرف قرار دهید. به مدت ۳min با کربن دی‌اکسید ، نیتروژن یا آرگون پاک‌سازی کنید. هنگامی که به پاک‌سازی ادامه می‌دهید، ۱۲ ml از محلول HF/HCl را اضافه کنید و شروع به هم‌زدن کنید. به مدت ۴min پاک‌سازی کنید. ۲۰۰ ml از محلول H_3BO_3 داغ (تقریباً $75^\circ C$) را از طریق قیف اضافه و به مدت ۱min دیگر هم بزنید. ۵۰ml از محلول سدیم استات را اضافه و برای ۱min هم بزنید. گاز پاک‌سازی را قطع کنید. ۶ ml از محلول فنانترولین ۱،۱۰ را اضافه و برای ۱min هم بزنید. به زمان توجه کنید و ۳۰min بعد از افزودن فنانترولین ۱،۱۰ خوانش را انجام دهید. به صورت کمی، محلول را به بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ ml منتقل کنید، به دمای اتاق خنک کنید و با آب دی‌یونیزه‌ای که در تمام شب ذخیره‌شده و تمام حباب‌های آن خارج شده است به حجم برسانید. محلول را از میان کاغذ صافی تخلخل بافت متوسط صاف کنید و جذب را در $509nm$ بر روی فتومتر طیفی اندازه‌گیری کنید.

۷۵ تعیین آهن فرو

۷۵-۱ بسته به غلظت آهن فرو، جذب محلول را در سل ۱cm یا ۵cm در $508nm$ و با استفاده از شاهد تهیه شده از طریق روش کار به عنوان مرجع اندازه‌گیری کنید.

۲-۷۵ روش محاسبه

جذب را با استفاده از منحنی واسنجی به میکروگرم آهن تبدیل کنید و درصد FeO، را به صورت A با معادله (۲۶) حساب کنید.

$$A = \frac{B \times 1.286 \times 100}{C \times 1000} \times \frac{B \times 6.430 \times 10^{-4}}{C} \quad (26)$$

که در آن:

B وزن آهن، بر حسب μg ، و

C وزن نمونه، بر حسب g .

۷۶ منحنی استاندارد آهن

۱-۷۶ استاندارد رقیق شده آهن را به یک سری بشرهای ۱۰۰ ml تقسیم کنید تا دامنه‌ای از $0 \mu\text{g}$ تا $150 \mu\text{g}$ را پوشانند. 0.5g اسکوربیک اسید را اضافه کنید و با آب دی‌یونیزه به تقریباً ۵۰ ml رقیق کنید. با استفاده از سدیم استات $2M$ به $\text{pH } 2.5$ تا $\text{pH } 3$ خنثی‌سازی کنید. ۲ ml از محلول فنانترولین 1.10 را اضافه کنید. به صورت کمی محلول‌ها را به بالن‌های حجم‌سنجی ۱۰۰ ml منتقل کنید. به حجم رسانده و به طور کامل مخلوط کنید. سی دقیقه بعد از افزودن فنانترولین 1.10 ، جذب را در سل‌های ۱ cm یا ۵ cm، به صورت مقتضی، در 508 nm با استفاده از آب به عنوان مرجع اندازه‌گیری کنید. غلظت (میکروگرم آهن) را بر حسب جذب بر روی کاغذ نمودار خطی یا بر حسب درصد نور جذبی در کاغذ نیمه‌لگاریتمی (درصد نور جذبی در مقیاس لگاریتمی، غلظت در مقیاس خطی) رسم کنید.

پیوست الف

(آگاهی‌دهنده)

تغییرات اعمال شده در متن استاندارد نسبت به مرجع

- زیربند ۱-۱: بخشی از متن زیربند ۱-۱ به صورت جدول آورده شده است.
- زیربند ۲: در مراجع الزامی زیربند ۱-۲ مرجع الزامی «استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۴۲: سال ۱۳۹۱، کاغذ صافی مورد استفاده در آزمون‌های شیمیایی-ویژگی‌ها و روش‌های آزمون» اضافه شده است.
- زیربند ۱-۲: از متن مرجع در متن فارسی حذف شده است.
- زیربند ۱-۴: جمله «واکنشگرها باید با مشخصات کمیته واکنشگرهای تجزیه‌ای انجمن شیمی آمریکا، در صورت وجود، انطباق داشته باشند مگر آن که چیز دیگری مشخص شود» با جمله «واکنشگر باید با مشخصات استانداردهای ملی ایران، در صورت وجود، انطباق داشته باشند، مگر آن که چیز دیگر مشخص شود» جایگزین شده است.
- زیربند ۱-۵: بخشی از متن زیربند ۱-۵ به صورت جدول آورده شده است.
- زیربند ۱-۶: جمله آخر داخل پرانتز به متن فارسی اضافه شده است.
- زیربند ۴-۸: بخشی از متن زیربند ۴-۸ به صورت جدول آورده شده است.
- زیربند ۱-۹: بخشی از متن زیربند ۱-۹ به صورت جدول آورده شده است.
- زیربند ۲-۹: بخشی از متن زیربند ۲-۹ به صورت جدول آورده شده است.
- زیربند ۲-۱۰: در یادآوری ۱ نام کتاب در زیرنویس به صورت کتاب‌نامه [1] آورده شده است.
- زیربند ۱-۵۲: جمله اول حذف شده است.
- زیربند ۱-۱-۵۵: شماره جدول ۱ به جدول ۶ تغییر یافته است.
- زیربند ۲-۵۵: شماره جدول ۲ به جدول ۷ تغییر یافته است.
- زیربند ۱-۵۶: در متن این بند شماره جدول ۲ به جدول ۷ تغییر یافته است.
- زیربند ۵-۶۲: در متن یادآوری ۱۹ جدول ضریب تصحیح تیتراسیون با شماره ۸ مشخص شده است.

کتابنامه

- [1] Hillebrand, Lundell, Bright, and Hoffman, Applied Inorganic Analysis, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1953, pp. 943–944.