



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Institute of Standards and Industrial Research of Iran



استاندارد ملی ایران

۱۴۲۴۱-۲

چاپ اول

ISIRI

14241-2

1st. Edition

دیرگدازها - تجزیه شیمیایی فرآورده‌های
دیرگداز آلومینوسیلیکاتی (جایگزینی برای
روش فلورسانس اشعه X) -
قسمت ۲: تجزیه شیمیایی تر - روش آزمون

**Refractories - The Chemical analysis of
aluminosilicate refractory products
(alternative to the X-ray fluorescence
method) - Part 2:
Wet chemical analysis - Test method**

ICS:81.080

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی 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.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است.

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود 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، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادهای سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادات در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی بهره گیری می شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (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 of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

» دیرگذازها- تجزیه شیمیایی فراورده‌های دیرگذاز آلومینوسیلیکاتی (جایگزینی برای روش

فلورسانس اشعه X) قسمت ۲: تجزیه شیمیایی تر- روش آزمون «

رئیس:

کاظمی، شهاب

(دکتری مهندسی مواد)

سمت و/ یا نمایندگی

عضو هیئت علمی دانشگاه بوعلی سینا همدان

دبیر:

افتخاری دافچاهی، سمیه

(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

شرکت رویان پژوهان سینا

اعضاء:

(اسامی به ترتیب حروف الفبا)

احمدی، حاجی رضا

(کارشناسی ارشد شیمی کاربردی)

کارشناس پژوهشگاه شیمی و پترو شیمی

حقیقی، نعمت الله

(کارشناسی ارشد زمین شناسی)

سازمان نظام مهندسی معدن استان همدان

ردائی، احسان

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

کارشناس اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان همدان

عباسی زرگله، محمد حسین

(کارشناسی مواد - سرامیک)

کارشناس اداره کل نظارت بر اجرای استاندارد سازمان استاندارد

و تحقیقات صنعتی ایران

فتوحی، محمود

(کارشناسی مهندسی مواد و متالوژی)

شرکت فراورده‌های نسوز تهران

قادر، مجتبی

(کارشناسی مهندسی مواد - سرامیک)

شرکت فراورده‌های نسوز صنعت پاسارگاد

محمد زاده، اصغر

(کارشناسی مهندسی مواد - سرامیک)

شرکت صنایع ذوب ایران

مehجوب، كتايون

(كارشناسي ارشد شيمي معدني)

محمدي، رضا

(كارشناسي ارشد زمين شناسي)

كارشناس اداره كل استاندارد و تحقيقات صنعتي استان همدان

كارشناس اداره كل استاندارد و تحقيقات صنعتي استان همدان

فهرست مندرجات

عنوان	صفحه
آشنایی با سازمان استاندارد	ب
کمیسیون فنی تدوین استاندارد	ج
پیش‌گفتار	و
۱ هدف و دامنه کاربرد	۱
۲ مراجع الزامی	۱
۳ تعیین سیلیسیم (IV) اکسید باقی‌مانده در محلول	۲
۴ تعیین آلومینیم اکسید	۳
۵ تعیین آهن (III) اکسید	۷
۶ تعیین تیتانیوم (IV) اکسید	۸
۷ تعیین منگنز (II) اکسید با روش طیف نورسنجی جذبی پرمنگنات	۱۱
۸ تعیین کلسیم اکسید	۱۲
۹ تعیین منیزیم اکسید	۱۳
۱۰ تعیین سدیم اکسید با نورسنج شعله‌ای	۱۴
۱۱ تعیین پتاسیم اکسید با نورسنج شعله‌ای	۱۶
۱۲ تعیین کروم (III) اکسید از طریق دی فنیل کاربازاید	۱۷
۱۳ تعیین زیرکونیم اکسید با زایلنول نارنجی	۱۸
۱۴ تعیین فسفر (V) اکسید با مولیبدنیوم آبی	۲۰
۱۵ گزارش آزمون	۲۲

پیش‌گفتار

استاندارد "دیرگذاها - تجزیه شیمیایی فرآورده‌های دیرگذاز آلومینوسیلیکاتی (جایگزینی برای روش فلورسانس اشعه X) قسمت ۲: تجزیه شیمیایی تر- روش آزمون " که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط شرکت رویان پژوهان سینا تهیه و تدوین شده و در یکصد و سی و ششمین اجلاس کمیته ملی استاندارد مواد معدنی مورخ ۹۰/۱۰/۲۵ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع نیاز تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و مأخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO 21587-2 : 2007 Chemical analysis of aluminosilicate refractory products (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 2: Wet chemical analysis

دیرگذازاها - تجزیه شیمیایی فرآورده‌های دیرگذازا آلومینوسیلیکاتی (جایگزینی برای روش فلورسانس اشعه X) - قسمت ۲: تجزیه شیمیایی تر - روش آزمون

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، ارائه روشی برای انجام آزمون تجزیه شیمیایی فرآورده‌های دیرگذازا آلومینوسیلیکاتی و مواد خام با روش‌های شیمیایی تر است. این استاندارد برای تعیین موارد زیر کاربرد دارد:

- سیلیسیم (IV) اکسید (SiO_2)
- آلومینیوم اکسید (Al_2O_3)
- آهن (III) اکسید (آهن اکسید کل محاسبه شده بصورت Fe_2O_3)
- تیتانیوم (IV) اکسید (TiO_2)
- منگنز (II) اکسید (MnO)
- کلسیم اکسید (CaO)
- منیزیم اکسید (MgO)
- سدیم اکسید (Na_2O)
- پتاسیم اکسید (K_2O)
- کروم (III) اکسید (Cr_2O_3)
- زیرکونیوم اکسید (ZrO_2)
- فسفر (V) اکسید (P_2O_5)

یادآوری - این استاندارد جایگزینی برای روش فلورسانس اشعه X (XRF) مذکور در استاندارد زیر می‌باشد:

ISO 12677:2003, Chemical analysis of refractory products by XRF — Fused cast bead method.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن موردنظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است.

استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱-۱۲۶۱۰ تجزیه شیمیایی فرآورده های نسوز آلومینوسیکات (آلترناتیو روش فلورسانس اشعه - X) قسمت اول: تجهیزات، واکنشگرها، انحلال و وزن سنجی سیلیکا

2-2 ISO 26845, Chemical analysis of refractories — General requirements for wet chemical analysis, atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma methods

۳ تعیین سیلیسیم (IV) اکسید باقی مانده در محلول

۱-۳ اصول آزمون

یک نمونه از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، بعد از تنظیم pH با آمونیوم مولیبدات واکنش داده و سیلیکو مولیبدات به آبی مولیبدن احیاء شده و جذب آن اندازه گیری می شود. از مجموع سیلیسیم (IV) اکسید باقی مانده در محلول به علاوه جرم سیلیسیم (IV) اکسید ($m_1 - m_2$) تعیین شده در بند ۳-۲-۲-۴ یا بند ۳-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲، میزان سیلیسیم (IV) اکسید کل حاصل می شود.

۲-۳ روش انجام آزمون

توصیه می شود اندازه گیری با فاصله زمانی کمی پس از تهیه محلول ذخیره (S1) یا (S'1) انجام شود، چون طولانی شدن این زمان ممکن است موجب پلیمریزه شدن سیلیس و خطا در نتایج منجر شود. مقدار ۱۰ ml محلول ذخیره (S1) یا (S'1) در بند ۳-۲-۲-۴ یا ۳-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲ را به بشر پلاستیکی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و ۲ ml هیدروفلوریک اسید (۹+۱) را افزوده و با میله پلاستیکی مخلوط کنید. اجازه دهید برای مدت زمان ۱۰ min باقی بماند. سپس مقدار ۵۰ ml محلول بوریک اسید اضافه کنید. همراه با هم زدن در دمای $25^{\circ}C$ ، مقدار ۲ ml محلول آمونیوم مولیبدات را افزوده و اجازه دهید برای مدت زمان ۱۰ min باقی بماند. همراه با هم زدن، مقدار ۵ ml محلول (+) L- تارتاریک اسید افزوده و بعد از یک دقیقه، ۲ ml محلول (+) L- اسکوربیک اسید بیفزایید. محلول را به بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و با آب تا خط نشانه رقیق کنید، سپس آن را مخلوط کرده و اجازه دهید برای مدت زمان ۶۰ min باقی بماند. جذب این محلول را در سل ۱۰ mm در طول موج ۶۵۰ nm نانومتر در مقابل آب به عنوان مرجع اندازه گیری کنید.

۳-۳ رسم منحنی واسنجی^۱

حجم های صفر میلی لیتر، ۲ ml، ۴ ml، ۶ ml، ۸ ml و ۱۰ ml [صفر میلی گرم تا ۰/۴ mg سیلیسیم (IV) اکسید] از محلول استاندارد سیلیسیم (IV) اکسید رقیق شده (SiO_2 ۰/۴ mg/ml) را به بشرهای پلاستیکی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و سپس به هر یک ۱۰ ml محلول شاهد (B1) یا (B'1) به دست آمده طبق بند ۴-۲-۲-۴ یا ۴-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲ را اضافه کنید. این محلول ها را به حجم رسانده و جذب آن ها

را طبق روش داده شده در بند ۳-۲ اندازه‌گیری کنید و منحنی جذب، برحسب مقدار سیلیسیم (IV) اکسید را به‌دست آورید. با تنظیم منحنی برای عبور از نقطه مبدا، منحنی واسنجی را رسم کنید.

۴-۳ محاسبات

با استفاده از جذب‌های به‌دست آمده طبق بند ۳-۲ و منحنی واسنجی بند ۳-۳، کسر جرمی سیلیسیم (IV) اکسید، w_{SiO_2} ، را برحسب درصد از رابطه ۱ محاسبه کنید.

$$w_{SiO_2} = \frac{(m_1 - m_2) + (m_3 - m_4) \times \frac{500}{10}}{m} \times 100 \quad (1)$$

که در آن:

m_1 جرم، طبق بند ۳-۲-۲-۴ یا ۳-۳-۲-۴، استاندارد بند ۱-۲، برحسب گرم؛

m_2 جرم، طبق بند ۳-۲-۲-۴ یا ۳-۳-۲-۴، استاندارد بند ۱-۲، برحسب گرم؛

m_3 جرم سیلیسیم (IV) اکسید در حجم برداشته شده از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، برحسب گرم، در صورت قابل اطلاق بودن؛

m_4 جرم سیلیسیم (IV) اکسید در حجم برداشته شده از محلول شاهد (B1) یا (B'1)، برحسب گرم، در صورت قابل اطلاق بودن؛

m جرم نمونه طبق بند ۲-۲-۲-۴ یا ۲-۳-۲-۴، استاندارد بند ۱-۲، برحسب گرم.

۴ تعیین آلومینیم اکسید

۱-۴ اصول آزمون

مقدار آلومینیوم (IV) اکسید با استفاده از یکی از روش‌های زیر تعیین می‌شود:

الف) روش جداسازی با کاپرون-تیتراسیون برگشتی روی (Zn) - CyDTA؛

ب) روش تیتراسیون برگشتی روی (Zn) - CyDTA (بدون روش جداسازی)

۲-۴ روش جداسازی با کاپرون-تیتراسیون برگشتی روی (Zn) - CyDTA

۱-۲-۴ اصول آزمون

برای تنظیم اسیدیته، هیدروکلریک اسید به حجم برداشته شده از محلول ذخیره (S1) یا (S'1) به‌دست آمده طبق بند ۳-۲-۲-۴ یا ۳-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲ اضافه می‌شود. آهن، تیتانیوم، منگنز و زیرکونیوم از محلول بوسیله استخراج با حلال، توسط محلول کاپرون، جدا می‌شوند و رسوب از طریق انحلال در کلروفرم برداشته می‌شود. فاز آلی دور ریخته می‌شود. بعد از تنظیم pH با محلول آمونیاک، محلول استاندارد حجمی CyDTA مازاد به محلول آبی اضافه تا یک ترکیب شلاته‌ای آلومینیوم CyDTA تشکیل شود. تنظیم بیش‌تر pH با اضافه کردن محلول بافر آلومینیوم استات انجام می‌شود و یک حجم معادل از اتانول به محلول اضافه می‌شود. مقدار مازاد CyDTA با تیتراسیون برگشتی با محلول استاندارد روی و استفاده از دیتیزون به عنوان شناساگر تعیین و مقدار آلومینیوم اکسید محاسبه می‌شود.

۴-۲-۲ روش انجام آزمون

۱۰۰ ml محلول ذخیره (S1) یا (S'1) به دست آمده طبق بند ۴-۲-۲-۳ یا ۴-۲-۲-۳ استاندارد بند ۲-۱ را به قیف جداکننده ۵۰۰ ml منتقل کرده و ۲۰ ml هیدروکلریک اسید (غلظت) را به محلول اضافه کنید، ۲۰ ml محلول کلروفرم و ۱۰ ml محلول کاپفرون را اضافه کنید. سپس درپوش قیف را گذاشته و به شدت تکان دهید. قیف را در حالت وارونه نگه داشته و شیر خروجی قیف را به آرامی برای کاهش فشار داخلی قیف باز کنید سپس درپوش را برداشته و گردن قیف و درپوش را با مقدار کمی آب آبکشی کنید. اجازه دهید لایه ها جدا شده و لایه کلروفرم را دور بریزید. جهت تایید کامل شدن استخراج چند قطره محلول کاپفرون به محلول آبی اضافه کنید، هیچگونه رسوب رنگی پایدار نباید ایجاد شود. مقدار ۱۰ ml بیش تر کلروفرم اضافه کرده و استخراج را تا مادامی که لایه کلروفرم بی رنگ شود تکرار کنید. در یک ظرف شستشوی پلی اتیلنی، ساقه قیف، درون و خارج آن، را با کلروفرم شستشو دهید و استخراج های کلروفرمی را دور بریزید. اجازه ندهید آن ها خشک شوند چون می تواند خطر انفجار را به دنبال داشته باشد. محلول آبی قیف را به داخل بالن حجمی یک لیتری منتقل کنید. چند قطره بروموفنول آبی به عنوان شناساگر اضافه کنید و محلول آمونیاک (غلظت) را تا مادامی که محلول قلیایی شود اضافه کنید. سریعاً با هیدروکلریک اسید (غلظت) اسیدی کرده و ۵ تا ۶ قطره بیش تر به آن اضافه کنید. سپس تا دمای اتاق خنک کنید و به مقدار کافی محلول استاندارد CyDTA، $[c(\text{CyDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}]$ اضافه کنید تا با آلومینیوم اکسید موجود ترکیب شود، چند میلی لیتر مازاد به آن اضافه کنید.

یادآوری ۱- برای یک حجم برداشته شده ی ۱۰۰ ml، هر میلی لیتر محلول استاندارد CyDTA $[c(\text{CyDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}]$ با Al_2O_3 ۱٫۲۷۵٪ معادل است.

از محلول بافر آمونیوم استات، تا پدید آمدن رنگ آبی شناساگر اضافه کنید و به دنبال آن، ۱۰ ml نیز مازاد به آن اضافه کنید. برابر با کل حجم محلول، اتانول اضافه کنید. اگر با افزایش الکل رسوبات سولفاتی تشکیل شد، برای انحلال مجدد، به اندازه کافی آب اضافه کنید. مقدار ۲۰ ml هیدروکسی آمونیوم کلراید و یک تا دو میلی لیتر دیتیزون به عنوان شناساگر اضافه کنید و با محلول استاندارد روی $[c(\text{Zn}) = 0.05 \text{ mol/L}]$ از رنگ سبز تا اولین پیدایش رنگ صورتی پایدار تیترا کنید.

یادآوری ۲- تشخیص نقطه پایانی اغلب با اضافه کردن مقدار کمی محلول سبز نفتول B (۱ g/l) برای از بین بردن رنگ صورتی احتمالی به وجود آمده در اثر افزایش شناساگر، بهتر می شود.

۴-۲-۳ آزمون شاهد

به روی محلول شاهد (B1) یا (B'1) به دست آمده طبق بند ۴-۲-۲-۴ یا ۴-۲-۲-۴ استاندارد بند ۲-۱، روش داده شده در بند ۴-۲-۲ را انجام دهید. حجم برداشتی از محلول شاهد (B1) یا (B'1) و محلول استاندارد CyDTA، $[c(\text{CyDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}]$ با محلول ذخیره (S1) یا (S'1) مربوطه یکسان باشد.

۴-۲-۴ محاسبه

جزء جرمی آلومینیوم اکسید در نمونه، را بشرح ذیل محاسبه کنید.

اگر غلظت دقیق محلول استاندارد CyDTA، $[c(\text{CyDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}]$ ، به درستی، 0.05 mol/L نباشد، حجم معادل محلول استاندارد CyDTA را محاسبه کنید.

کسر جرمی آلومینیوم اکسید، $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ، را بر حسب درصد از رابطه ۲ محاسبه کنید.

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1/275 \times (V - V_1) \quad (2)$$

که در آن:

V حجم محلول استاندارد حجمی CyDTA، $[c(\text{CyDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}]$ اضافه شده، بر حسب میلی لیتر؛
 V_1 حجم محلول استاندارد حجمی روی، $[c(\text{Zn}) = 0.05 \text{ mol/L}]$ مصرفی در تیتراسیون برگشتی، بر حسب میلی لیتر برای هر گرم نمونه.

۳-۴ روش تیتراسیون برگشتی روی-CyDTA (بدون روش جداسازی)

۱-۳-۴ اصول آزمون

مقدار مازاد از محلول CyDTA به یک بخش از محلول ذخیره (S1) یا (S'1) اضافه می شود. ترکیب شلاته CyDTA آلومینیم، با تنظیم pH با محلول آبی آمونیاک تشکیل می شود. تنظیم بیش تر pH با افزودن هگزامتیلن تتراآمین انجام می شود. مقدار باقی مانده CyDTA بوسیله تیتراسیون برگشتی با محلول استاندارد روی و استفاده از زایلنول نارنجی به عنوان شناساگر تعیین می شود. مقدار آلومینیم اکسید بعد از کسر مقدار آهن (III) اکسید، تیتانیوم (IV) اکسید، منگنز (II) اکسید و زیرکونیم اکسید به دست آمده با روش های دیگر، محاسبه می شود.

۲-۳-۴ روش انجام آزمون

اندازه گیری مطابق با روش آزمون شرح داده شده در ذیل انجام می شود:
 به دقت ۵۰ ml محلول ذخیره (S1) یا (S'1) به دست آمده طبق بند ۳-۲-۲-۴ یا ۳-۳-۲-۴، استاندارد بند ۱-۲ را به بشر ۳۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و ۲ ml هیدروکلریک اسید (۱+۱) را افزوده و سپس به دقت مقدار معینی محلول استاندارد حجمی CyDTA $[c(\text{CyDTA}) = 0.02 \text{ mol/L}]$ اضافه کنید و با آب تا رسیدن به حجم ۱۰۰ ml رقیق کنید.

یادآوری- ارتباط بین حجم برداشته شده از محلول استاندارد حجمی CyDTA، $[c(\text{CyDTA}) = 0.02 \text{ mol/L}]$ و کسر جرمی آلومینیوم اکسید، آهن (III) اکسید و تیتانیوم (IV) اکسید در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- حجم های محلول ذخیره (S1) یا (S'1) و حجم محلول استاندارد حجمی CyDTA

حجم محلول استاندارد حجمی CyDTA $[c(\text{CyDTA}) = 0.02 \text{ mol/L}]$ ml	مجموع جزء های جرمی آلومینیم اکسید، آهن (III) اکسید و تیتانیوم (IV) اکسید %
۲۰	کم تر از ۱۰
۳۰	۱۰ تا ۲۰
۴۰	۲۰ تا ۳۰
۵۰	۳۰ تا ۵۰

یک گرم هگزامتیلن تترا آمین و یک قطره محلول متیل اورانژ را به عنوان شناساگر اضافه کنید، سپس قطره قطره محلول آمونیاک (۱+۱) و آمونیاک (۱+۹) تا pH برابر با ۳ و ظاهر شدن رنگ نارنجی کم رنگ به آن اضافه کنید. اگر محلول آمونیاک بیش از اندازه اضافه شود، با اضافه کردن هیدروکلریک اسید (۱+۱) pH را به کم تر از ۳ کاهش داده (پیدایش رنگ قرمز) و سپس pH را به همان شیوه تنظیم کنید. ۵ g هگزامتیلن تترا آمین را تا افزایش pH از ۵/۵ به ۵/۸ اضافه کنید، ۴ یا ۵ قطره محلول زایلنول نارنجی به عنوان شناساگر افزوده و با محلول استاندارد حجمی روی $[c(\text{Zn}) = 0.02 \text{ mol/L}]$ تیترا کنید. در نزدیکی نقطه پایان، تیتراسیون را به آرامی و همراه با هم زدن انجام دهید. تغییر رنگ از زرد تا پیدایش اولین رنگ مایل به قرمز پایدار، نقطه پایانی قطعی تیتراسیون است.

۴-۳-۴ آزمون شاهد

حجمی از محلول شاهد (B1) یا (B'1) به دست آمده طبق بند ۴-۲-۲-۴ یا ۴-۳-۲-۴، استاندارد بند ۱-۲ را برداشته و روش داده شده در ۲-۳-۴ را انجام دهید. حجم های برداشتی از محلول شاهد (B1) یا (B'1) و محلول استاندارد حجمی $\text{CyDTA } [c(\text{CyDTA}) = 0.02 \text{ mol/L}]$ با محلول ذخیره (S1) یا (S'1) مربوطه یکسان می باشد.

۴-۳-۴ محاسبه

کسر جرمی آلومینیوم اکسید در نمونه، $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ، را بر حسب درصد از طریق رابطه ۳ محاسبه کنید:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(V_2 - V_1) \times F \times 0.010196}{m} \times \frac{50}{50} \times 100 - [0.638 \times (w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + w_{\text{TiO}_2}) + 0.729 \times w_{\text{MnO}} + 0.414 \times w_{\text{ZrO}_2}] \quad (3)$$

که در آن:

V_1 حجم مصرفی، از محلول استاندارد حجمی روی $[c(\text{Zn}) = 0.02 \text{ mol/L}]$ در بند ۲-۳-۴، بر حسب میلی لیتر؛

V_2 حجم مصرفی، از محلول استاندارد حجمی روی $[c(\text{Zn}) = 0.02 \text{ mol/L}]$ در بند ۳-۳-۴، بر حسب میلی لیتر؛

F ضریب محلول استاندارد حجمی روی $[c(\text{Zn}) = 0.02 \text{ mol/L}]$

m جرم نمونه در بند ۲-۲-۲-۴ یا ۲-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲، بر حسب گرم؛

$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ کسر جرمی آهن (III) اکسید تعیین شده در بند ۵ یا در استاندارد بند ۱-۲ (بند ۴)، بر حسب درصد؛
 w_{TiO_2} کسر جرمی تیتانیم (IV) اکسید تعیین شده در بند ۶ یا در استاندارد بند ۱-۲ (بند ۵)، بر حسب درصد؛

w_{MnO} کسر جرمی منگنز (II) اکسید تعیین شده در بند ۷ یا در استاندارد بند ۱-۲ (بند ۶ یا ۱۸)، بر حسب درصد؛

w_{ZrO_2} کسر جرمی زیرکونیم اکسید تعیین شده در بند ۱۳ یا در استاندارد بند ۱-۲ (بند ۱۲)، بر حسب درصد.

۵ تعیین آهن (III) اکسید

۱-۵ اصول آزمون

دو روش با استفاده از عوامل کاهنده جایگزین برای فریک اکسید در محلول، ارائه می‌شود. آهن موجود در محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، با L(+)-اسکوربیک اسید یا هیدروکسی آمونیوم کلراید کاهیده می‌شود. ۱۰،۱- فنانتروлін اضافه شده و pH با اضافه کردن استات آمونیوم تنظیم می‌شود و در نهایت جذب اندازه‌گیری می‌شود.

۲-۵ روش انجام آزمون

۵ میلی لیتر محلول ذخیره (S1) یا (S'1) به دست آمده در بند ۳-۲-۲-۴ یا ۳-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲ را به بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کنید. حجم برداشتی ۵ میلی لیتر، نمونه وار^۱ است. توصیه می‌شود حجم برداشتی از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، طبق جدول ۲ بر اساس کسر جرمی آهن (III) اکسید نمونه باشد.

جدول ۲- حجم برداشتی از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)

حجم محلول ذخیره (S1) یا (S'1) برداشتی ml	کسر جرمی آهن (III) اکسید %
۲۵	کمتر از ۰/۵
۱۰	۰/۵ تا ۱/۵
۵	بیشتر از ۱/۵

محلول برداشتی را با یکی از روش‌های زیر احیاء کنید.

الف) احیاء با اسید اسکوربیک: محلول را با آب تا ۶۰ ml رقیق کنید و ۵ ml محلول L(+)-تارتاریک اسید و ۲ ml محلول L(+)-اسکوربیک اسید را همراه با همزدن اضافه کنید. مقدار ۱۰ ml محلول ۱۰،۱- فنانترولیوم کلراید (یک گرم در لیتر) و ۱۰ ml محلول آمونیوم استات (۲۰٪) را اضافه کنید. تا خط نشانه با آب رقیق کنید و سپس اجازه دهید برای مدت زمان ۳۰ min باقی‌ماند.

ب) احیاء با هیدروکسی آمونیوم کلراید: ۲ ml محلول هیدروکسی آمونیوم کلراید یا محلول L(+)-اسکوربیک اسید (۱۰۰ g/l)، مقدار ۵ ml محلول ۱۰،۱- فنانتروлін (۱۰ g/l) و ۵ ml محلول آمونیوم استات (۱۰۰ g/l) اضافه کنید. اجازه دهید محلول برای مدت زمان ۱۵ min باقی‌ماند، تا خط نشانه رقیق و مخلوط کنید. رنگ بین ۱۵ min تا ۷۵ min بعد از اضافه کردن محلول آمونیوم استات پایدار است.

جذب محلول را در یک سل ۱۰ mm در طول موج ۵۱۰ nm در برابر آب در یک دستگاه مناسب اندازه‌گیری کنید.

۳-۵ آزمون شاهد

همانند روند محلول ذخیره (S1) یا (S'1) حجم یکسانی از محلول شاهد (B1) یا (B'1) به دست آمده طبق بند ۴-۲-۲-۴ یا ۴-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲ را برداشته و مطابق با روش آزمون شرح داده شده در بند ۲-۵، الف یا ب انجام دهید.

۴-۵ رسم منحنی واسنجی

حجم‌های صفر میلی‌لیتر (به عنوان مرجع)، ۵ ml، ۱۰ ml و ۱۵ ml [صفر میلی‌گرم تا ۰/۶ mg آهن (III) اکسید] از محلول استاندارد آهن (III) اکسید رقیق شده (Fe_2O_3 ، ۰/۰۴ mg/ml) را به بالن‌های حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. این محلول‌ها را مطابق با بند ۲-۵ الف یا ب واکنش دهید و جذب را در برابر محلول مرجع اندازه‌گیری کنید. سپس منحنی ارتباط بین جذب و مقدار آهن (III) اکسید را رسم کنید. با تنظیم منحنی برای عبور از نقطه مبدأ، منحنی واسنجی را رسم کنید.

۵-۵ محاسبات

با استفاده از مقدار آهن (III) اکسید به دست آمده از جذب طبق بند ۲-۵ و منحنی واسنجی بند ۴-۵، کسر جرمی آهن (III) اکسید در نمونه، $w_{Fe_2O_3}$ ، را برحسب درصد از رابطه ۴ محاسبه کنید.

$$w_{Fe_2O_3} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times \frac{50.0}{V} \times 100 \quad (۴)$$

که در آن:

m_1 جرم آهن (III) اکسید در محلول ذخیره (S1) یا (S'1) برداشتی، برحسب گرم؛

m_2 جرم آهن (III) اکسید در محلول ذخیره شاهد (B1) یا (B'1) برداشتی، برحسب گرم؛

m جرم آزمون در بند ۴-۲-۲-۴ یا ۴-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲؛ برحسب گرم؛

V حجم محلول برداشت شده از محلول ذخیره (S1) یا (S'1) در بند ۲-۵ یعنی ۵ ml، برحسب میلی‌لیتر.

۶ تعیین تیتانیوم (IV) اکسید

۱-۶ اصول آزمون

تعیین تیتانیوم (IV) اکسید از طریق یکی از روش‌های ذیل انجام می‌شود:

الف) روش طیف نورسنجی جذبی دی-آنتی‌پرل‌متان (DAM)؛

ب) روش طیف نورسنجی جذبی هیدروژن پراکسید.

۲-۶ روش طیف نورسنجی جذبی DAM

۱-۲-۶ اصول آزمون

اسیدیته حجمی از محلول ذخیره (S1) یا (S'1) تنظیم می‌شود. آهن با اضافه کردن $L(+)$ -اسکوربیک اسید و دی‌آنتی‌پرل‌متان کاهیده می‌شود. سپس جذب رنگ ایجاد شده اندازه‌گیری می‌شود.

۲-۲-۶ روش انجام آزمون

اندازه‌گیری را با روش ذیل انجام دهید:

۵ ml محلول ذخیره (S1) یا (S'1) به دست آمده طبق بندهای ۳-۲-۲-۴ یا ۳-۳-۲-۴ استاندارد بند ۲-۱ را به یک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.

حجم ۵ ml، مقدار نمونه وار است. توصیه می شود حجم برداشتی از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، طبق جدول ۳ بر اساس کسر جرمی تیتانیوم (IV) اکسید نمونه باشد.

جدول ۳- محلول ذخیره برداشته شده (S1) یا (S'1)

حجم برداشته شده ml	کسر جرمی تیتانیوم (IV) اکسید %
۲۵	کم تر از ۰/۵
۱۰	۰/۵ تا ۱/۵
۵	بیش تر از ۱/۵

به ترتیب ۵ ml هیدروکلریک اسید (۱+۱) و ۲ ml محلول L(+)-اسکوربیک اسید را افزوده و اجازه دهید تا برای مدت زمان یک دقیقه باقی بماند، سپس مقدار ۱۵ ml محلول DAM را افزوده و تا خط نشانه با آب رقیق کنید. اجازه دهید تا محلول برای مدت زمان ۹۰ min باقی بماند. جذب محلول را در یک سل ۱۰ میلی متری و در طول ۳۹۰ nm در مقابل مرجع آب اندازه گیری کنید.

۳-۲-۶ آزمون شاهد

با استفاده از حجم یکسانی از محلول شاهد (B1) یا (B'1) به دست آمده طبق بند ۴-۲-۲-۴ یا ۴-۳-۲-۴، استاندارد بند ۲-۱، همانند روند محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، روش داده شده در ۲-۲-۶ را انجام دهید.

۴-۲-۶ رسم منحنی واسنجی

حجم های صفر میلی لیتر (به عنوان مرجع)، ۵ ml، ۱۰ ml، ۱۵ ml، ۲۰ ml و ۲۵ ml [صفر میلی گرم تا ۰/۲۵ mg تیتانیوم (IV) اکسید] از محلول استاندارد تیتانیوم (IV) اکسید رقیق شده (TiO_2 ۰/۰۱ mg/ml) را به بالن های حجمی ۵۰ میلی لیتری منتقل کنید. این محلول ها را مطابق با بند ۳-۲-۶ واکنش دهید و جذب را در مقابل محلول مرجع اندازه گیری کنید. سپس منحنی ارتباط بین جذب و مقدار تیتانیوم (IV) اکسید را رسم کنید. با تنظیم منحنی برای عبور از نقطه مبدأ، منحنی واسنجی را رسم کنید.

۵-۲-۶ محاسبات

با استفاده از مقدار تیتانیوم (IV) اکسید به دست آمده از جذب طبق بند ۲-۲-۶ و ۳-۲-۶ و منحنی واسنجی بند ۴-۲-۶، کسر جرمی تیتانیوم (IV) اکسید در نمونه، w_{TiO_2} ، را برحسب درصد از رابطه ی ۵ محاسبه کنید.

$$w_{\text{TiO}_2} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times \frac{500}{V} \times 100 \quad (5)$$

که در آن:

m_1 جرم تیتانیوم (IV) اکسید در حجم برداشتی از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، برحسب گرم؛

m_2 جرم تیتانیوم (IV) اکسید در محلول شاهد (B1) یا (B'1)، برحسب گرم؛

V حجم محلول برداشته شده از محلول ذخیره مطابق با بند ۶-۲-۲، برحسب میلی‌لیتر؛
m جرم آزمون در بند ۴-۲-۲-۲ یا ۴-۲-۳-۲ استاندارد بند ۲-۱، برحسب گرم.

۳-۶ روش طیف نورسنجی جذبی هیدروژن پراکسید

۱-۳-۶ اصول آزمون

رنگ حاصل از آهن موجود در محلول‌های ذخیره (S1) یا (S'1) با اضافه کردن فسفریک اسید محافظت شده و تیتانیوم با هیدروژن پراکسید واکنش می‌دهد و سپس جذب اندازه‌گیری می‌شود.

۲-۳-۶ روش انجام آزمون

اندازه‌گیری را طبق روش زیر انجام دهید:

به داخل دو بالن‌های حجمی A و B، ۵۰ میلی‌لیتری، ۲۰ ml از محلول ذخیره (S1) یا (S'1) به‌دست آمده طبق بندهای ۴-۲-۲-۳ یا ۴-۳-۲-۳ استاندارد بند ۲-۱ را منتقل کنید.

به هر یک از بالن‌ها، مقدار ۱۰ ml فسفریک اسید (۲+۳) افزوده و فقط به بالن A، مقدار ۱۰ ml محلول هیدروژن پراکسید (۶٪ جرمی) اضافه کنید. اجازه دهید برای مدت زمان ۱۰ min باقی بماند. سپس هر یک از بالن‌ها را تا خط نشانه با آب رقیق کنید و به شدت تکان دهید. جذب محلول A را در برابر محلول B در یک سل ۱۰ mm و در طول موج ۳۹۸ nm اندازه‌گیری کنید.

۳-۳-۶ آزمون شاهد

به اندازه حجم برداشته شده از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، از محلول شاهد (B1) یا (B'1) به‌دست آمده طبق بند ۴-۲-۲-۴ یا ۴-۳-۲-۴ استاندارد بند ۲-۱ برداشته و روش مذکور در بند ۶-۳-۲ را انجام دهید.

۴-۳-۶ رسم منحنی واسنجی

حجم‌های صفر میلی‌لیتر (به عنوان مرجع)، ۱۰ ml، ۲۰ ml، ۳۰ ml، ۴۰ ml [صفر میلی‌گرم تا ۴ mg تیتانیوم (IV) اکسید] از محلول استاندارد تیتانیوم (IV) اکسید رقیق شده (۰.۱ mg/ml TiO_2) را به بالن‌های حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید و این محلول‌ها را مطابق با بند ۶-۳-۲ واکنش دهید. سپس جذب را در مقابل محلول مرجع (صفر میلی‌لیتر) اندازه‌گیری کنید. منحنی ارتباط بین جذب و جرم تیتانیوم (IV) اکسید را رسم کنید. با تنظیم منحنی برای عبور از نقطه مبدأ، منحنی واسنجی را رسم کنید.

۵-۳-۶ محاسبات

با استفاده از مقدار تیتانیوم (IV) اکسید به‌دست آمده از جذب طبق بند ۶-۳-۲ و ۶-۳-۳ و منحنی واسنجی بند ۶-۳-۴ کسر جرمی تیتانیوم (IV) اکسید در نمونه، w_{TiO_2} ، را برحسب درصد از رابطه ۶ محاسبه کنید.

$$w_{\text{TiO}_2} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times \frac{50}{50} \times 100 \quad (۶)$$

که در آن:

m_1 جرم تیتانیوم (IV) اکسید در حجم برداشته شده از محلول ذخیره (S1) یا (S'1) برحسب گرم؛

m_2 جرم تیتانیوم (IV) اکسید در حجم برداشته شده از محلول شاهد (B1) یا (B'1)، برحسب گرم؛

m جرم آزمون در بند ۴-۲-۲-۲ یا ۴-۲-۳-۲ استاندارد بند ۲-۱، برحسب گرم.

۷ تعیین منگنز (II) اکسید با روش طیف نورسنجی جذبی پرمنگنات

۱-۷ اصول آزمون

یون‌های کلراید از محلول‌های ذخیره (S1) یا (S'1) بوسیله تبخیر با سولفوریک اسید تا پیدایش بخارات سفید رنگ، حذف می‌شوند. منگنز از طریق اکسایش با پتاسیم پریدات به پرمنگنات تبدیل شده و جذب آن اندازه‌گیری می‌شود. فسفریک اسید برای جلوگیری از تداخل نمک‌های آهن (III) و رسوب احتمالی منگنز (IV) اکسید استفاده می‌شود.

۲-۷ روش انجام آزمون

۵۰ ml از محلول ذخیره (S1) یا (S'1) به‌دست آمده طبق بند ۴-۲-۲-۳ یا ۴-۳-۲-۳ استاندارد بند ۲-۱ را به یک بشر ۲۵۰ ml منتقل کنید.

۱۰ ml سولفوریک اسید (۱+۱) و سپس مقدار ۵ ml نیتریک اسید (۶۵٪ جرمی) را افزوده و برای حذف یون‌های کلراید (و در مورد محلول (S'1)، برای تجزیه پلی اتیلن اکسید) تبخیر کنید تا سولفوریک اسید به شدت شروع به دود کردن کند. بعد از سرد شدن، به ترتیب مقدار ۲۰ ml نیتریک اسید (۶۵ درصد جرمی) و ۱۰ ml فسفریک اسید (۱+۹) و تقریباً ۵۰ ml آب بیافزایید. جهت انحلال نمک‌ها و حذف گازهای نیتروز محلول را بجوشانید و سپس کمی سرد کنید. ۰/۲ گرم پتاسیم پریدات را افزوده و دوباره برای مدت زمان ۲ دقیقه بجوشانید و سپس برای مدت زمان ۱۰ دقیقه به حمام بخار انتقال دهید. اجازه دهید محلول سرد شود و سپس به بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. تا خط نشانه با آب رقیق کرده و به شدت تکان دهید. جذب محلول را در یک سل ۱۰ mm و در طول موج ۵۲۴ nm اندازه‌گیری کنید.

۳-۷ آزمون شاهد

به اندازه حجم برداشته شده از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، از محلول شاهد (B1) یا (B'1) به‌دست آمده طبق بند ۴-۲-۲-۴ یا ۴-۳-۲-۴ استاندارد بند ۲-۱ برداشته و روش مذکور در بند ۲-۷ را انجام دهید.

۴-۷ رسم منحنی واسنجی

حجم‌های صفر میلی‌لیتر (به عنوان مرجع)، ۵ ml، ۱۰ ml، ۱۵ ml، ۲۰ ml و ۲۵ ml [صفر میلی‌گرم تا ۱ mg منگنز (II) اکسید] از محلول استاندارد منگنز (II) اکسید، (۰/۰۴ mg/ml MnO) را به بشرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کرده و هر یک را طبق روش داده شده در بند ۲-۷ واکنش دهید. سپس جذب را در برابر محلول مرجع اندازه‌گیری کنید. منحنی ارتباط بین جذب و جرم منگنز (II) اکسید را رسم کنید. با تنظیم منحنی برای عبور از نقطه مبدا، منحنی واسنجی را رسم کنید.

۵-۷ محاسبات

با استفاده از مقدار مقدار منگنز (II) اکسید به‌دست آمده از جذب طبق بند ۲-۷ و ۳-۷ و منحنی واسنجی بند ۴-۷، کسر جرمی منگنز (II) اکسید، w_{MnO} ، را برحسب درصد از رابطه ۷ محاسبه کنید.

$$w_{MnO} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times \frac{50.0}{20} \times 100 \quad (7)$$

که در آن:

m_1 جرم منگنز (II) اکسید در محلول ذخیره (S1) یا (S'1) برداشته شده، برحسب گرم؛
 m_2 جرم منگنز (II) اکسید در محلول شاهد (B1) یا (B'1) برداشته شده، برحسب گرم؛
 m جرم آزمون در بند ۲-۲-۲-۴ یا ۲-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲، برحسب گرم.

۸ تعیین کلسیم اکسید

۱-۸ اصول آزمون

برای پوشاندن یون‌های مداخله کننده، به حجمی از محلول آماده شده از طریق حمله هیدروفلوریک اسید (S2)، محلول ۲، ۲'، ۲''-نیترویلوتری‌اتانول اضافه می‌شود. بعد از تنظیم pH در حدود ۱۳، با EDTA و در حضور شناساگر کالسین تیترو می‌شود.

۲-۸ روش انجام آزمون

با استفاده از پیت ۱۰۰ ml از محلول (S2) به دست آمده در بند ۳-۲-۳-۴ استاندارد بند ۱-۲ را به یک ارلن ۵۰۰ ml منتقل کنید. مقدار ۵ ml محلول ۲، ۲'، ۲''-نیترویلوتری‌اتانول (۱+۱) و ۱۰ ml محلول پتاسیم هیدروکسید (۲۵۰ g/l) را اضافه کرده و با آب تا رسیدن به حجم ۲۰۰ ml رقیق کنید. در حدود ۰/۰۱۵ g شناساگر کالسین بیافزایید و با محلول استاندارد حجمی EDTA، $[c(EDTA) = 0.0125 \text{ mol/l}]$ و با بورت نیمه میکرو تا تغییر رنگ پایدار از رنگ فلورسانس سبز به صورتی تیترو کنید.

یادآوری- در صورتی که مقدار منگنز (II) اکسید در نمونه بیش از ۰/۱٪ جرمی باشد، روش آزمون به صورت زیر اصلاح می‌شود.

به دقت ۱۰۰ ml محلول ذخیره (S2) را به بشر ۲۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده و ۵ ml آب برم اضافه کنید. این محلول را با محلول آمونیاک (۱+۱)، کمی قلیایی کنید. در صورت نیاز قلیائیت را با اضافه کردن چند قطره از محلول آمونیاک (۱+۱) حفظ کنید. بعد از لخته‌ای شدن رسوب، با یک کاغذ صافی (بافت درشت) صاف کنید و با آب داغ کاملاً شستشو دهید. مایع زیر صافی و مایعات شستشو را در یک بشر ۳۰۰ میلی‌لیتری جمع‌آوری کنید و محلول را با هیدروکلریک اسید (۱+۱) اسیدی کنید. برای حذف کامل برم باقی‌مانده بجوشانید و تا کم‌تر از ۸۰ ml تبخیر کنید. بعد از سرد شدن، روش آزمون فوق را انجام دهید.

۳-۸ آزمون شاهد

روش آزمون مذکور در بند ۲-۸ را با استفاده از محلول (B2) به دست آمده از بند ۴-۲-۳-۴ استاندارد بند ۱-۲ انجام دهید. حجم برداشتی با حجم مورد استفاده در بند ۲-۸ برای نمونه، یکسان باشد.

۴-۸ محاسبات

کسر جرمی کلسیم اکسید، w_{CaO} ، را برحسب درصد از رابطه ذیل محاسبه کنید:

$$w_{CaO} = \frac{(V - V_1) \times F}{m} \times \frac{250}{100} \times 100 \quad (۸)$$

که در آن:

V حجم محلول استاندارد حجمی EDTA مصرفی در بند ۲-۸، برحسب میلی‌لیتر؛
 V_1 حجم محلول استاندارد حجمی EDTA مصرفی در بند ۳-۸، برحسب میلی‌لیتر؛

F ضریب محلول استاندارد حجمی EDTA، $[c(\text{EDTA}) = 0.0125 \text{ mol/l}]$ برای کلسیم اکسید در بند ۳-۱-۳ استاندارد بند ۱-۲؛
 m جرم نمونه در بند ۲-۲-۳-۴ استاندارد بند ۱-۲، برحسب گرم.

۹ تعیین منیزیم اکسید

۱-۹ اصول آزمون

برای پوشش یون‌های مداخله کننده، هیدروکسی آمونیوم کلراید و Zn^{2+} ، نیتریلوتری اتانول به حجم برداشته شده از محلول ذخیره (S2) اضافه می‌شود. سپس محلول بافر اضافه شده و pH در حدود ۱۰ تنظیم می‌شود. مجموع مقدار کلسیم اکسید و منیزیم اکسید از طریق تیتراسیون با محلول استاندارد حجمی EDTA تعیین می‌شود. مقدار منیزیم اکسید از این حجم و حجمی که از بند ۲-۸ به دست آمده است محاسبه می‌شود.
در صورت حضور مقدار کافی از کروم و منگنز، قبل از تیتراسیون، سدیم سولفید اضافه می‌شود.

۲-۹ روش انجام آزمون

با استفاده از پیت، ۱۰۰ ml از محلول ذخیره (S2) به دست آمده طبق بند ۳-۲-۳-۴ استاندارد بند ۱-۲ را به یک ارلن ۵۰۰ ml منتقل کنید و با آب تا رسیدن به حجمی در حدود ۲۰۰ ml رقیق کنید. به ترتیب ۱۰ قطره هیدروکلریک اسید (غلظت) و مقدار ۲۰ ml از محلول Zn^{2+} ، نیتریلوتری اتانول (۱+۱) و ۲۵ ml محلول آمونیاک (غلظت) اضافه کنید. سپس مقدار ۰.۰۴ g شناساگر متیل تیمول بلو افزوده و با محلول استاندارد حجمی EDTA $[c(\text{EDTA}) = 0.0125 \text{ mol/l}]$ و با بورت نیمه-میکرو تا تغییر رنگ از آبی به بی‌رنگ تیترا کنید.

یادآوری - اگر به مقدار کافی از منگنز اکسید و یا کروم (III) اکسید موجود باشد، روش انجام آزمون زیر را انجام دهید:

با استفاده از پیت، ۱۰۰ ml از محلول ذخیره (S2) به دست آمده طبق بند ۳-۲-۳-۴ استاندارد بند ۱-۲ را به یک ارلن ۵۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید و با آب در حدود ۲۰۰ ml رقیق کنید. به ترتیب ۵ ml محلول، هیدروکسی آمونیوم کلراید (۱۰۰ g/l)، مقدار ۲۰ ml Zn^{2+} ، نیتریلوتری اتانول (۱+۱)، ۲ g آمونیوم کلراید، مقدار ۲۵ ml محلول آمونیاک (غلظت) و ۱ ml محلول سدیم سولفید را اضافه کنید، سپس مقدار ۰.۰۴ g از متیل تیمول بلو به عنوان شناساگر افزوده و در حالی که همزده می‌شود با محلول استاندارد حجمی EDTA $[c(\text{EDTA}) = 0.0125 \text{ mol/l}]$ و با بورت نیمه میکرو تا تغییر رنگ از آبی به بی‌رنگ تیترا کنید.

۳-۹ آزمون شاهد

روش آزمون را روی حجم یکسانی از محلول شاهد (B2) به دست آمده طبق بند ۴-۲-۳-۴ استاندارد بند ۱-۲ انجام دهید.

۴-۹ محاسبات

کسر جرمی منیزیم اکسید در نمونه را برحسب درصد به صورت زیر محاسبه کنید:

حجم محلول استاندارد حجمی EDTA $[c(\text{EDTA}) = 0.0125 \text{ mol/l}]$ مورد استفاده در تیتراسیون برای تعیین کلسیم اکسید را از حجم مورد استفاده برای تیتراسیون مجموع کلسیم و منیزیم اکسید، بعد از انجام تصحیح برای حجم مصرفی در آزمون‌های شاهد، کم کنید.

کسر جرمی منیزیم اکسید، w_{MgO} ، را برحسب درصد از رابطه ۹ محاسبه کنید:

$$w_{\text{MgO}} = \frac{(V_2 - V_1 - V_3) \times F}{m} \times \frac{25.0}{100} \times 100 \quad (9)$$

که در آن:

V_1 حجم محلول استاندارد حجمی EDTA مصرف شده در تعیین کلسیم اکسید در بند ۸-۲، برحسب میلی لیتر؛

V_2 حجم محلول استاندارد حجمی EDTA مصرف شده در بند ۹-۲، برحسب میلی لیتر؛

V_3 حجم محلول استاندارد حجمی EDTA مصرف شده در بند ۹-۳، برحسب میلی لیتر؛

F ضریب محلول استاندارد حجمی EDTA $[c(\text{EDTA}) = 0.0125 \text{ mol/l}]$ برای منیزیم اکسید در بند ۳-۱-۳ استاندارد بند ۲-۱؛

m جرم آزمون در بند ۴-۲-۳-۲ استاندارد بند ۲-۱، برحسب گرم.

۱۰ تعیین سدیم اکسید با نورسنجی شعله‌ای

۱-۱۰ اصول آزمون

بخشی از محلول ذخیره (S2) را به داخل شعله نورسنج شعله‌ای^۱ مه‌پاش می‌شود و شدت‌های نشر سدیم اندازه‌گیری می‌شود.

۲-۱۰ واکنشگرها

علاوه بر واکنشگرهای مذکور در استاندارد بند ۲-۱ و استاندارد بند ۲-۲ که مورد نیاز می‌باشند، واکنشگرهای زیر را آماده کنید.

۱-۲-۱۰ محلول استاندارد مخلوط ۱، CaO با غلظت ۰.۱ mg/ml، MgO با غلظت ۰.۱ mg/ml، Na₂O با غلظت ۰.۱ mg/ml و K₂O با غلظت ۰.۱ mg/ml.

۵۰ ml از هر یک از محلول‌های استاندارد کلسیم اکسید (۱ mg/ml)، منیزیم اکسید (۱ mg/ml)، سدیم اکسید (۱ mg/ml) و پتاسیم اکسید (۱ mg/ml) را به بالن حجمی ۵۰۰ میلی‌لیتری منتقل کرده و با آب تا خط نشانه رقیق کنید.

۱-۲-۲ محلول‌های واسنجی سری ۱

بخشی از محلول استاندارد مخلوط ۱ را به بالن‌های حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید و به هر یک مقدار ۵ ml هیدروکلریک اسید (۱+۱) و مقدار مناسبی از محلول آلومینیوم اکسید (۱۰ mg/ml) اضافه کنید و با آب تا خط نشانه رقیق کنید. مثال‌هایی از نحوه تهیه در جدول ۴ نشان داده شده است.

یادآوری - حجم آلومینیوم اکسید مورد نیاز بوسیله مقدار اکسید آن در نمونه تعیین می‌شود.

جدول ۴- مثالی از محلول‌های واسنجی سری ۱
(جزء جرمی آلومینیوم اکسید % ۳۰)

غلظت محلول mg/ ۱۰۰ml				محلول استاندارد مخلوط ۱ ml	هیدروکلریک اسید (۱+۱) ml	محلول آلومینیوم اکسید ۱ ml	شماره محلول کالیبراسون
CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O				
۰	۰	۰	۰	۰	۵	۳	۱
۰٫۲	۰٫۲	۰٫۲	۰٫۲	۲	۵	۳	۲
۰٫۴	۰٫۴	۰٫۴	۰٫۴	۴	۵	۳	۳
۰٫۶	۰٫۶	۰٫۶	۰٫۶	۶	۵	۳	۴
۰٫۸	۰٫۸	۰٫۸	۰٫۸	۸	۵	۳	۵
۱٫۰	۱٫۰	۱٫۰	۱٫۰	۱۰	۵	۳	۶
۲٫۰	۲٫۰	۲٫۰	۲٫۰	۲۰	۵	۳	۷
۳٫۰	۳٫۰	۳٫۰	۳٫۰	۳۰	۵	۳	۸
۴٫۰	۴٫۰	۴٫۰	۴٫۰	۴۰	۵	۳	۹
۵٫۰	۵٫۰	۵٫۰	۵٫۰	۵۰	۵	۳	۱۰
۶٫۰	۶٫۰	۶٫۰	۶٫۰	۶۰	۵	۳	۱۱

۳-۱۰ روش انجام آزمون

بخشی از محلول ذخیره (S2) (بند ۴-۳-۲-۳ استاندارد بند ۲-۱) را به داخل شعله نورسنج شعله‌ای مه پاش کرده و شدت نشر را در طول موج ۵۸۹ nm اندازه‌گیری کنید.

یادآوری - استفاده از یک صافی نوری برای سدیم مجاز است.

۴-۱۰ آزمون شاهد

روش انجام آزمون مذکور در بند ۳-۱۰ را با استفاده از محلول شاهد (B2) بند ۴-۳-۲-۴ استاندارد بند ۲-۱ انجام دهید.

۵-۱۰ رسم منحنی واسنجی

محلول‌های واسنجی سری ۱ مذکور در بند ۲-۲-۱۰ را آماده کنید. روش انجام آزمون مذکور در بند ۳-۱۰ را انجام داده و منحنی ارتباط بین شدت‌های نشر و جرم سدیم اکسید را رسم کنید.

۶-۱۰ محاسبات

کسر جرمی سدیم اکسید، w_{Na_2O} ، را برحسب درصد از طریق رابطه ۱۰ و با جرم سدیم اکسید به‌دست آمده از شدت نشر در بند ۳-۱۰ و ۴-۱۰ و منحنی واسنجی آماده شده در بند ۵-۱۰ محاسبه کنید.

$$w_{Na_2O} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (۱۰)$$

که در آن:

- m_1 جرم سدیم اکسید در محلول ذخیره (S2)، برحسب گرم؛
 m_2 جرم سدیم اکسید در محلول شاهد (B2)، برحسب گرم؛
 m جرم نمونه در بند ۲-۲-۳-۴ استاندارد بند ۱-۲، برحسب گرم.

۱۱ تعیین پتاسیم اکسید با نورسنج شعله‌ای

۱-۱۱ اصول آزمون

بخشی از محلول ذخیره (S2) را به داخل شعله نورسنج شعله‌ای مه‌پاش می‌شود و شدت‌های نشر پتاسیم اندازه‌گیری می‌شود.

۲-۱۱ روش انجام آزمون

محلول ذخیره (S2) به‌دست آمده طبق بند ۳-۲-۳-۴ استاندارد بند ۱-۲ را به داخل شعله نورسنج شعله‌ای مه‌پاش کرده و شدت نشر را در طول موج ۷۶۶/۵ nm اندازه‌گیری کنید.

یادآوری- استفاده از یک صافی نوری برای پتاسیم مجاز است.

۳-۱۱ آزمون شاهد

روش انجام آزمون مذکور در بند ۲-۱۱ را با استفاده از محلول شاهد (B2) بند ۴-۲-۳-۴ استاندارد بند ۱-۲ انجام دهید.

۴-۱۱ رسم منحنی واسنجی

روش انجام آزمون مذکور در بند ۲-۱۱ را با استفاده از محلول‌های واسنجی سری ۱ مذکور در بند ۲-۲-۱۰ انجام دهید. منحنی ارتباط بین شدت نشر و جرم پتاسیم اکسید را رسم کنید.

۵-۱۱ محاسبات

کسر جرمی پتاسیم اکسید در نمونه، w_{K_2O} ، را برحسب درصد از طریق رابطه ۱۱ و با جرم پتاسیم اکسید به‌دست آمده از شدت نشر در بند ۲-۱۱ و ۳-۱۱ و منحنی واسنجی آماده شده در بند ۴-۱۱ محاسبه کنید.

$$w_{K_2O} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (11)$$

که در آن:

- m_1 جرم پتاسیم اکسید در محلول ذخیره (S2)، برحسب گرم؛
 m_2 جرم پتاسیم اکسید در محلول شاهد (B2)، برحسب گرم؛
 m جرم نمونه در بند ۲-۲-۳-۴ استاندارد بند ۱-۲ برحسب گرم.

۱۲ تعیین کروم (III) اکسید با استفاده از دی فنیل کاربازاید

۱-۱۲ اصول آزمون

محلول آمونیوم سریک نیترات به بخشی از محلول ذخیره (S1) یا (S'1) به دست آمده طبق بند ۳-۲-۲-۴ یا ۳-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲ که از قبل جهت حذف کلریدها تبخیر شده است، اضافه می‌شود. محلول سدیم آزید به منظور تخریب یون‌های اضافی سریک، و به دنبال آن محلول دی فنیل کاربازاید اضافه می‌شود. جذب کمپلکس در ۵۴۰ nm اندازه‌گیری می‌شود.

۲-۱۲ روش انجام آزمون

مقدار ۵ ml محلول ذخیره (S1) یا (S'1) تهیه شده طبق بند ۳-۲-۲-۴ یا ۳-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲ را به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. سپس مقدار ۵ ml سولفوریک اسید (۱+۹) را اضافه نموده و تا خشک شدن تبخیر کنید. به باقی‌مانده خشک، مقدار ۲ ml سولفوریک اسید (۱+۹) و در حدود ۱۵ ml آب اضافه کنید. برای انحلال هرچه بیش‌تر باقی‌مانده، آن را گرم کنید. در صورت لزوم با استفاده از یک کاغذ صافی (بافت ریز) محلول را صاف کنید و باقی‌مانده را با آب گرم بشوئید. تا رسیدن به حجم ۲۰ ml تبخیر کنید و ۲ ml محلول آمونیوم سریک نیترات را اضافه کنید و اجازه دهید محلول برای مدت ۲۵ min در حمام بخار بماند تا دمای 10°C سرد کنید و بعد از آن محلول سدیم آزید را قطره قطره اضافه کرده تا رنگ یون‌های سریک اضافی از بین برود.

حجم برداشتی ۵ میلی‌لیتر، نمونه‌وار است. توصیه می‌شود حجم برداشتی از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، طبق جدول ۵ بر اساس کسر جرمی کروم (IV) اکسید نمونه باشد.

جدول ۵- حجم‌های برداشتی از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)

حجم محلول ذخیره (S1) یا (S'1) ml	کسر جرمی کروم (VI) اکسید %
۱۰	کم‌تر از ۰/۵
۵	۰/۶ تا ۱/۲
۲	بیش‌تر از ۱/۲

محلول را به بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری، حاوی ۳ ml سولفوریک اسید (۱+۹) منتقل نموده و با ۹۰ ml آب رقیق کنید. مقدار ۲ ml محلول دی فنیل کاربازاید افزوده و تا رسیدن به حجم ۱۰۰ ml با آب رقیق کنید. اجازه دهید محلول برای مدت زمان ۵ min باقی بماند. جذب محلول را در برابر مرجع آب در سل‌های ۱۰ میلی‌متری در طول موج ۵۴۰ nm اندازه‌گیری کنید.

۳-۱۲ آزمون شاهد

به روی محلول شاهد (B1) یا (B'1) به دست آمده طبق بند ۴-۲-۲-۴ یا ۴-۳-۲-۴، استاندارد بند ۱-۲، روش داده شده در بند ۲-۱۲ را انجام دهید. توصیه می‌شود حجم‌های برداشتی از محلول شاهد با محلول ذخیره مربوطه یکسان باشد.

۴-۱۲ رسم منحنی واسنجی

حجم‌های صفر میلی‌لیتر (به عنوان مرجع)، ۱ ml، ۲ ml، ۳ ml، ۴ ml و ۵ ml [صفر میلی‌گرم تا ۰/۱۲۵ mg کروم(III) اکسید] از محلول استاندارد کروم(III) اکسید رقیق شده (Cr_2O_3 ، ۰/۱۲۵ mg/ml) را به بالن‌های حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. این محلول‌ها را مطابق با بند ۱۲-۲ واکنش داده، اما به جای ۳ ml سولفوریک اسید، مقدار ۵ ml سولفوریک اسید اضافه کنید و جذب را در مقابل محلول مرجع اندازه‌گیری کنید. سپس منحنی ارتباط بین جذب و جرم کروم(III) اکسید را رسم کنید. با تنظیم منحنی برای عبور از نقطه مبدأ، منحنی واسنجی را رسم کنید.

۵-۱۲ محاسبات

کسر جرمی کروم (III) اکسید، $w_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ را برحسب درصد از طریق رابطه ۱۲ محاسبه کنید. از مقدار کروم (III) اکسید به دست آمده از جذب در بند ۱۲-۲ و ۱۲-۳ و منحنی واسنجی بند ۱۲-۳، استفاده کنید.

$$w_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{m_1 - m_2}{m} \frac{500}{V} \times 100 \quad (12)$$

که در آن:

- m_1 جرم کروم(III) اکسید در حجم برداشتی از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، برحسب گرم؛
- m_2 جرم کروم(III) اکسید در حجم برداشتی از محلول شاهد (B1) یا (B'1)، برحسب گرم؛
- m جرم نمونه در بند ۲-۲-۲-۴ یا ۲-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲، برحسب گرم؛
- V حجم محلول ذخیره (S1) یا (S'1) برداشته شده در بند ۱۲-۲، برحسب میلی‌لیتر.

۱۳ تعیین زیرکونیم اکسید با زایلنول نارنجی

۱-۱۳ اصول آزمون

۲-۱۳ روش انجام آزمون

مقدار ۱۰ ml از محلول ذخیره (S1) یا (S'1) که مطابق با بند ۳-۲-۲-۴ یا ۳-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲ آماده شده است را به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری (A) منتقل کنید و ۸ ml محلول آلومینیوم کلراید به آن اضافه کنید.

حجم برداشتی ۱۰ میلی‌لیتر، نمونه‌وار است. توصیه می‌شود حجم برداشتی از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، طبق جدول ۶ بر اساس کسر جرمی زیرکونیم (IV) اکسید نمونه باشد.

جدول ۶- حجم برداشتی از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)

کسر جرمی زیرکونیم (IV) اکسید %	حجم محلول ذخیره (S1) یا (S'1) ml
کمتر از ۰/۲۰	۲۵
۰/۲۰ تا ۰/۵۰	۱۰
بیشتر از ۰/۵۰	۵

به منظور تعیین، مقداری آمونیاک و هیدروکلریک اسید مورد نیاز است. مقدار ۱۰ ml محلول ذخیره را به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری دیگر منتقل کنید. مقدار ۱ قطره محلول متیل اورانژ را به عنوان شناساگر افزوده و محلول آمونیاک (۱+۱) را قطره قطره تا مادامی که محلول زرد رنگ شود اضافه کنید. حجم محلول آمونیاک استفاده شده را یادداشت کنید (X ml).

یادآوری ۱- حجم هیدروکلریک اسید (۱+۱) مورد نیاز، Y ml، را از طریق رابطه ۱۳ محاسبه کنید.

$$Y = 4/5 - \frac{Y}{X} \quad (13)$$

Y میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید (۱+۱) و ۵ ml محلول هیدرازونیوم دی‌کلراید را به بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری (A) اضافه کنید. سپس تا حجم تقریبی ۴۰ ml با آب رقیق کنید و هم بزنید. به بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری دیگر (B)، مقدار ۴/۵ ml هیدروکلریک اسید (۱+۱)، ۸ ml محلول آلومینیوم کلراید و مقدار ۵ ml محلول هیدرازونیوم دی‌کلراید اضافه کنید و تا حجم تقریبی ۴۰ ml با آب رقیق کنید و هم بزنید. دو بشر (A) و (B) را در حمام آب داغ برای ۱۵ min قرار دهید و سپس با جریان آب خنک کنید. محتویات بشرها را به ترتیب به بالن‌های حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری (A) و (B) منتقل کنید. بشرها را به داخل بالن‌ها شستشو دهید به دقت مقدار ۵ ml محلول زایلنول نارنجی را به هر یک از بالن‌ها افزوده و تا خط نشانه با آب رقیق کنید و اجازه دهید برای ۱۰ min باقی بمانند. جذب محلول (A) را در یک سل ۱۰ میلی‌متری در طول موج ۵۳۵ nm در مقابل محلول (B) اندازه‌گیری کنید.

یادآوری ۲- هنگام استفاده از محلول ذخیره (S'1) ممکن است محلول کدر شود؛ که ناشی از استفاده پلی‌اتیلن اکسید به عنوان لخته‌ای کننده است. در این حالت به شرح ذیل عمل کنید. مقدار ۱۰ ml محلول ذخیره (S1) یا (S'1) را به بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل نموده و سپس مقدار ۵ ml نیتریک اسید و ۲ ml سولفوریک اسید (۱+۱) را افزوده و بر روی حمام شنی تا پدید آمدن دود سفید رنگ اسید سولفوریک حرارت دهید. بعد از سرد شدن تقریباً ۳۰ ml آب افزوده، حرارت دهید و با کاغذ صافی صاف کنید و چندین مرتبه با آب داغ شستشو دهید. در صورت لزوم، با تبخیر، حجم را کاهش داده و به یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید و همانند بالا ادامه دهید.

۳-۱۳ آزمون شاهد

به روی محلول شاهد (B1) یا (B'1) به دست آمده طبق بند ۴-۲-۲-۴ یا ۴-۳-۲-۴، استاندارد بند ۲-۱، روش داده شده در بند ۲-۱۳ را انجام دهید. از حجم‌های محلول شاهد (B1) یا (B'1) یکسان با محلول ذخیره مربوطه استفاده کنید.

۴-۱۳ رسم منحنی واسنجی

حجم‌های صفر میلی‌لیتر، ۲ ml، ۴ ml، ۶ ml، ۸ ml و ۱۰ ml [صفر میلی‌گرم تا ۰/۰۵ mg زیرکونیم اکسید] از محلول استاندارد رقیق شده زیرکونیم اکسید (۰/۰۵ mg/ml, ZrO_2) را به بالن‌های حجمی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل کرده و به هر یک مقدار ۴/۵ ml هیدروکلریک اسید (۱+۱)، مقدار ۸ ml محلول آلومینیوم کلراید و ۵ ml محلول هیدرازونیوم کلراید را اضافه کنید. محلول را تا رسیدن به حجم ۴۰ ml با

آب رقیق کنید و روش انجام آزمون شرح داده شده در بند ۱۳-۲ را انجام دهید. منحنی ارتباط بین جذب و جرم زیرکونیم اکسید را رسم کنید. با تنظیم منحنی برای عبور از نقطه مبدأ، منحنی واسنجی را رسم کنید.

۱۳-۵ محاسبات

با استفاده از مقدار زیرکونیم اکسید به دست آمده از شدت نشر در بند ۱۳-۲ و ۱۳-۳ و منحنی واسنجی ۱۳-۴، کسر جرمی زیرکونیم اکسید، w_{ZrO_2} ، را بر حسب درصد محاسبه کنید.

$$w_{ZrO_2} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times \frac{500}{V} \times 100 \quad (14)$$

که در آن:

m_1 جرم زیرکونیم اکسید در محلول ذخیره (S1) یا (S'1) برداشتی، بر حسب گرم؛
 m_2 جرم زیرکونیم اکسید در محلول شاهد (B1) یا (B'1) برداشتی، بر حسب گرم؛
 m جرم نمونه در بند ۲-۲-۲-۴ یا ۲-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲، بر حسب گرم؛
 V حجم محلول ذخیره (S1) یا (S'1) بر حسب میلی لیتر.

۱۴ تعیین فسفر (V) اکسید با مولیبدنیوم آبی

۱-۱۴ اصول آزمون

بعد از تنظیم غلظت اسید در محلول ذخیره (S1) یا (S'1) برداشته شده، آمونیوم مولیبدات و L(+)-اسکوربیک اسید اضافه می شود و جذب رنگ مولیبدنیوم آبی اندازه گیری می شود.

۲-۱۴ روش انجام آزمون

اندازه گیری را با استفاده از روش آزمون زیر انجام دهید.
 با استفاده از پیت مقدار ۵ ml محلول ذخیره (S1) یا (S'1) به دست آمده طبق بند ۳-۳-۲-۴ یا ۳-۲-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲ را به بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.
 حجم برداشتی ۵ میلی لیتر، نمونه وار است. توصیه می شود حجم برداشتی از محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، طبق جدول ۷ بر اساس کسر جرمی فسفر (IV) اکسید نمونه باشد.

جدول ۷- حجم محلول ذخیره (S1) یا (S'1) برداشتی

کسر جرمی فسفر (V) اکسید %	حجم محلول ذخیره (S1) یا (S'1)، ml
کم تر از ۰/۴	۲۵
۰/۴ تا ۱/۰	۱۰
۱/۰ تا ۲/۰	۵
بیش تر از ۲/۰	۲

مقدار ۲ یا ۳ قطره محلول پارا-نیترو فنول را به عنوان شناساگر افزوده و قطره قطره محلول سدیم هیدروکسید را تا تغییر رنگ به زرد اضافه کنید. سپس دوباره قطره قطره سولفوریک اسید (۱+۱) اضافه کنید

تا بی‌رنگ شود، سپس مقدار ۲ تا ۳ قطره زیاده‌تر اضافه کنید. سپس مقدار ۵ ml محلول آمونیم مولیبدات (۲۰ g/l) و ۲ ml محلول L(+)-اسکوربیک اسید افزوده و تا رسیدن به حجم ۱۵۰ ml با آب رقیق کنید. به مدت ۱۵ min در حمام بخار، حرارت دهید سپس با استفاده از جریان آب آن‌را سرد کنید. محلول را به بالن حجمی ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کرده و تا خط نشانه با آب رقیق و مخلوط کنید. جذب محلول را در مقابل آب در سل‌های ۱۰ mm در طول موج ۸۳۰ nm اندازه‌گیری کنید.

یادآوری ۱- هنگام استفاده از محلول ذخیره (S'1) ممکن است محلول کدر شود؛ که ناشی از استفاده پلی‌اتیلن اکسید به عنوان لخته‌ای کننده در بند ۴-۲-۲-۴ استاندارد بند ۲-۱ است. در این حالت به شرح ذیل عمل کنید. مقدار ۵ ml محلول ذخیره (S1) یا (S'1) را به بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل نموده و سپس مقدار ۵ ml نیتریک اسید و ۲ ml سولفوریک اسید (۱+۱) را افزوده و بر روی حمام شنی تا پدید آمدن دود سفید رنگ اسید سولفوریک حرارت دهید. بعد از سرد شدن تقریباً ۳۰ ml آب افزوده، حرارت دهید و با کاغذ صافی صاف کنید و چندین مرتبه با آب داغ شستشو دهید. مایع زیر صافی و محلول شستشو را در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری بریزید. در صورت لزوم با تبخیر، حجم را کاهش داده و به یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل نموده و همانند روش بالا (۲-۱۴) ادامه دهید.

یادآوری ۲- هنگامی که عمل تبخیر به خشک شدن منتهی شود، ممکن است، مقدار فسفر (V) اکسید تعیین شده با خطا همراه باشد.

۳-۱۴ آزمون شاهد

به روی حجم یکسانی از محلول شاهد (B1) یا (B'1) به‌دست آمده طبق بند ۴-۲-۲-۴ یا ۴-۳-۲-۴ استاندارد بند ۲-۱، روش داده شده در بند ۲-۱۴ را انجام دهید.

۴-۱۴ رسم منحنی واسنجی

حجم‌های صفر میلی‌لیتر (به عنوان مرجع)، ۵ ml، ۱۰ ml، ۱۵ ml، ۲۰ ml، ۲۵ ml [صفر میلی‌گرم تا ۰/۲۵ mg فسفر (V) اکسید] از محلول استاندارد فسفر (V) اکسید رقیق شده (۰/۱۰۱ mg/ml، P₂O₅) را به بالن‌های حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. روش آزمون شرح داده شده در بند ۲-۱۴ را بر روی هر محلول انجام دهید. سپس منحنی ارتباط بین جذب و جرم فسفر (V) اکسید را رسم کنید. منحنی واسنجی را به نحوی تنظیم کنید که از مبدأ مختصات عبور کند.

۵-۱۴ محاسبات

با استفاده از جذب‌های به‌دست آمده طبق بند ۲-۱۴ و بند ۳-۱۴ و منحنی واسنجی به‌دست آمده طبق بند ۴-۱۴ کسر جرمی فسفر (V) اکسید، $w_{P_2O_5}$ را برحسب درصد از رابطه ۱۵ محاسبه کنید.

$$w_{P_2O_5} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times \frac{500}{V} \times 100 \quad (15)$$

که در آن:

- m_1 جرم فسفر (V) اکسید در محلول ذخیره (S1) یا (S'1) برداشتی، برحسب گرم؛
- m_2 جرم فسفر (V) اکسید در محلول شاهد (B1) یا (B'1) برداشتی، برحسب گرم؛
- V حجم محلول ذخیره (S1) یا (S'1) برداشتی در بند ۲-۱۴، برحسب میلی‌لیتر؛
- m جرم نمونه در بند ۲-۲-۲-۴ یا ۲-۳-۲-۴ استاندارد بند ۱-۲، برحسب گرم.

۱۵ گزارش آزمون

گزارش آزمون را طبق استاندارد بند ۲-۲ آماده کنید.