

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-74
	Węglan barowy techniczny	6016-38
		Grupa katalogowa X 14 ¹⁾

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest węglan barowy techniczny, który ma:

- wzór chemiczny BaCO_3 ,
- masę cząsteczkową 197,37.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Węglan barowy techniczny ma zastosowanie w przemyśle ceramicznym, szklarskim, emalierskim, optycznym, hutniczym, włókien sztucznych i chemicznym.

1.3. Normy i dokumenty związane

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

PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników, roztworów pomocniczych oraz roztworów do kolorymetrii i nefelometrii
PN/C-60010 Chemiczne badania i próby. Przyrządy do pobierania próbek. Zgłębniki do produktów sypkich i w kawałkach

PN-67/O-79021 System wymiarowy opakowań

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

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

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

BN-70/6414-06 Opakowanie transportowe z tworzyw sztucznych. Worki polietylenowe otwarte, płaskie, bez fałd bocznych, zgrzewane

Przepisy o przewozie kolejną materiałów i przedmiotów niebezpiecznych PMN z dnia 15 września 1968 r. (Dz. T. i ZK nr 20 poz. 81 z 1968 r.)

Rozporządzenie Ministrów Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 27 listopada 1971 r. w sprawie bezpieczeństwa ruchu przy przewozie materiałów niebezpiecznych na drogach publicznych (Dz. U. nr 35 z dnia 27 grudnia 1971 r. poz. 310)

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości głównego składnika i zanieczyszczeń rozróżnia się dwa gatunki węgla barowego technicznego: I i II.

2.2. Przykład oznaczenia węgla barowego technicznego gatunku I:

WĘGLAN BAROWY TECHNICZNY I BN-74/6016-38

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Węglan barowy techniczny ma postać sypkiego białego proszku nierozpuszczalnego w wodzie.

3.2. Wymagania chemiczne — wg tabl. 1.

Tablica 1

Wymagania	Gatunek	
	I	II
a) Węgla barowego BaCO_3 , %, co najmniej	98	97
b) Substancji nierozpuszczalnych w kwasie solnym, %, najwyżej	6,3	0,4
c) Substancji redukujących jod w przeliczeniu na ZnS , %, najwyżej	0,05	0,1
d) Chlorków w przeliczeniu na Cl^- , %, najwyżej	0,15	0,3
e) Żelaza w przeliczeniu na Fe^{2+} , %, najwyżej	0,0055	0,007
f) Wody, %, najwyżej	0,5	0,5

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Węglan barowy techniczny należy pakować do worków z folii polietylenowej wg BN-70/6414-06, zamykanych przez zgrzewanie lub worków papierowych 5-warstwowych wg

¹⁾ Symbol wg SWW: 1221-241.

Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego dnia 9 stycznia 1974 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 lipca 1974 r.

(Dz. Norm. i Miar nr 8/1974 poz. 21)

PN-70/P-79005 zamykanych przez zszywanie w ilości po 50 kg netto. Worki papierowe — o wymiarach wg PN-68/O-79027.

Dopuszcza się inny rodzaj opakowania uzgodniony między dostawcą i odbiorcą, zabezpieczający jakość produktu w nie mniejszym stopniu oraz o wymiarach zgodnych z PN-64/O-79021.

Na każdym opakowaniu należy umieścić trwałą napis zawierający co najmniej:

- a) nazwę lub znak wytwórni,
- b) oznaczenie wg 2.2,
- c) masę netto,
- d) numer partii lub datę produkcji,
- e) napis „ostrożnie środek szkodliwy” oraz znak niebezpieczeństwa wg PN-67/O-79252 p. 2.3.5 dla materiałów trujących.

W przypadku stosowania paletyzacji jednostki ładunkowe należy formować na paletach o wymiarach 800×1200 mm. Ładunek na palecie powinien być zabezpieczony przed przesuwaniem się i deformacją.

4.2. Przechowywanie. Węglan barowy należy przechowywać w opakowaniach zgodnych z 4.1 w suchych pomieszczeniach. Liczba warstw worków ułożonych płasko nie powinna przekraczać 5 sztuk.

4.3. Transport. Węglan barowy należy przewozić dowolnymi, krytymi środkami transportu.

Szczegółowe warunki transportu węglanu barowego technicznego określono w Przepisach o przewozie koleją materiałów i przedmiotów niebezpiecznych z dnia 15 września 1968 r. oraz w Rozporządzeniu Ministrów Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 27 listopada 1971 r. w sprawie bezpieczeństwa ruchu przy przewozie materiałów niebezpiecznych na drogach publicznych.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- a) oględziny zewnętrzne (3.1),
- b) oznaczanie zawartości węglanu barowego (3.2a),
- c) oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w kwasie (3.2b),
- d) oznaczanie zawartości substancji redukujących jod w przeliczeniu na ZnS (3.2c),
- e) oznaczanie zawartości chlorków (3.2d),
- f) oznaczanie zawartości żelaza (3.2e),
- g) oznaczanie zawartości wody (3.2f).

5.2. Wielkość partii. Partię produktu stanowi nie więcej niż 30 t węglanu barowego jednego gatunku przeznaczonego dla jednego odbiorcy.

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

Z każdej partii podlegającej odbiorowi należy pobrać w sposób losowy, w zależności od liczności partii, liczbę opakowań jednostkowych wg tabl. 2.

Tablica 2

Liczba opakowań w partii	Liczba opakowań które należy wybrać do pobrania próbek
do 15	5
16 ÷ 25	7
26 ÷ 63	8
64 ÷ 160	9
161 ÷ 250	10
powyżej 250	10

Z każdego wylosowanego opakowania jednostkowego należy pobrać 2 próbki pierwotne, każda o masie co najmniej 100 g. Próbkę należy pobrać zgłębnikiem 5 lub 6 wg PN/C-60010 z $\frac{3}{4}$ głębokości opakowania. Średnią próbkę laboratoryjną o masie 500 g przygotować wg PN-67/C-04500. Dopuszcza się pobieranie próbek w czasie pakowania produktu do worków w równych odstępach czasu ustalonych w zależności od wielkości partii.

Próbkę do analizy rozjemczej należy przechowywać przez miesiąc.

5.4. Opis badań

5.4.1. Sprawdzenie wyglądu zewnętrznego polega na określeniu nieuzbrojonym okiem postaci, barwy oraz nieobecności zanieczyszczeń obcych.

5.4.2. Oznaczanie zawartości węglanu barowego

5.4.2.1. Zasada oznaczania polega na rozpuszczeniu próbki węglanu barowego w kwasie solnym, strąceniu kwasem siarkowym siarczanu barowego. Wytrącony siarczan barowy po dokładnym przemyciu i przesączeniu praży się w temperaturze 800°C.

5.4.2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Azotan srebra cz.d.a. 0,1n roztwór.
- b) Kwas siarkowy cz.d.a. (1,83), roztwór 10-procentowy.
- c) Kwas solny cz.d.a. (1,12).

5.4.2.3. Wykonanie oznaczania. 0,4 g próbki węglanu barowego odważyć z dokładnością do 0,0002 g, przesypać do zlewki pojemności 400 cm³, zwilżyć i rozprowadzić niewielką ilością wody, rozcieńczyć wodą do 100 cm³, dodać 5 cm³ kwasu solnego, zlewkę nakryć szkiełkiem nakrywkowym, gotować do rozłożenia się węglanów. Jeżeli roztwór zawiera części nierozpuszczalne, przesączyć go przez twardy sączek i dokładnie przemycić gorącą wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy (próba z azotanem srebra).

Przesącz zagotować do wrzenia, strącić siarczan barowy gorącym roztworem kwasu siarko-

wego, dodając go kroplami w niewielkim nadmiarze (około 10 cm³) stale mieszając i pozostawić na 2 godz do odstania. Roztwór znad osadu sączyć przez twardy sączek, osad przemyć przez dekantację wodą, a następnie na sączku do zaniku reakcji na siarczany (próba z chlorkiem barowym).

Sączek z osadem umieścić w tyglu porcelanowym, wysuszyć, spalić w niskiej temperaturze w ukośnie ustawionym tyglu, potem prażyć w temperaturze 800°C do stałej masy i zważyć.

Zawartość węglanu barowego (X₁) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 0,8455 \cdot 100}{m}$$

w którym:

m₁ — masa wyprazonego osadu, g,

m — odważka badanego węglanu barowego, g,

0,8455 — ilość węglanu barowego odpowiadająca 1 g siarczynu barowego, g.

5.4.2.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń różniących się od siebie nie więcej niż 0,5% wyniku niższego.

5.4.3. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w kwasie solnym

5.4.3.1. Zasada oznaczania polega na rozpuszczeniu próbki w kwasie solnym, odsączeniu substancji nierozpuszczalnych na sączku G-4, wysuszeniu i zważeniu.

5.4.3.2. Odczynniki i roztwory

a) Azotan srebra cz.d.a., roztwór 0,1n.

b) Kwas solny cz.d.a. (1,12).

5.4.3.3. Wykonanie oznaczania. 10 g próbki węglanu barowego odważyć z dokładnością do 0,01 g, przesypać do zlewki pojemności 400 cm³, rozprowadzić wodą, rozcieńczyć wodą do 200 cm³, ostrożnie dodawać 40 cm³ kwasu solnego, zagotować do wrzenia, po opadnięciu osadu przesączyć przez sączek szklany G-4, uprzednio wymyty i wysuszony do stałej masy w temperaturze 110°C. Osad przemyć gorącą wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy (próba z azotanem srebra). Przesącz zebrać do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, uzupełnić wodą do kreski i przechować do oznaczania żelaza. Sączek szklany z osadem suszyć w temperaturze 110°C do stałej masy i zważyć.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w kwasie solnym (X₂) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

w którym:

m₁ — masa wysuszonej pozostałości, g,

m — odważka badanego węglanu barowego, g.

5.4.3.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń różniących się od siebie nie więcej niż 0,05% wyniku niższego.

5.4.4. Oznaczanie zawartości substancji redukujących jod w przeliczeniu na ZnS

5.4.4.1. Zasada oznaczania polega na zmiareczkowaniu tiosiarczaniem sodowym nadmiaru odmierzonej ilości roztworu jodu, jaki powstał po przereagowaniu z siarczkiem cynkowym w kwaśnym roztworze.

5.4.4.2. Odczynniki i roztwory

a) Jod cz.d.a., roztwór 0,1n.

b) Kwas solny cz.d.a. (1,12).

c) Skrobia, roztwór 0,5-procentowy.

d) Tiosiarczan sodowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

5.4.4.3. Wykonanie oznaczania. 10 g węglanu barowego odważyć z dokładnością do 0,01 g, przesypać do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, rozprowadzić wodą, rozcieńczyć do 150 cm³ i dodać 5 cm³ roztworu jodu odmierzając go mikrobiuretą 1/20. Zawartość kolby dokładnie wymieszać, po czym ostrożnie dodawać 40 cm³ kwasu solnego, stale mieszając. Po zakończeniu burzliwej reakcji odmiareczkować nadmiar jodu roztworem tiosiarczynu sodowego w obecności skrobi, stosując taką samą mikrobiuretę.

Zawartość substancji redukujących jod (X₃) w przeliczeniu na ZnS obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0049 \cdot 100}{m}$$

w którym:

V₁ — objętość ściśle 0,1n roztworu jodu, cm³,

V₂ — objętość ściśle 0,1n roztworu tiosiarczynu sodowego, cm³,

m — odważka węglanu barowego, g,

0,0049 — ilość siarczku cynkowego odpowiadająca 1 cm³ 0,1n roztworu jodu, g.

5.4.4.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń, których różnica nie powinna przekroczyć 20% wyniku niższego.

5.4.5. Oznaczanie zawartości chlorków

5.4.5.1. Zasada oznaczania polega na rozpuszczeniu próbki węglanu barowego w kwasie azotowym i miareczkowaniu chlorków azotanem rtęciowym wobec dwufenylokarbazonu jako wskaźnika.

5.4.5.2. Odczynniki i roztwory

a) Amoniak, roztwór 1+1.

b) Azotan rtęciowy cz.d.a., roztwór 0,1n: 16,680 g azotanu rtęciowego Hg(NO₃)₂ · 0,5H₂O rozpuścić w wodzie, dodać 4 cm³ kwasu azoto-

wego (1,2) dopełnić wodą do kreski w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm³.

c) Błękit bromotymolowy, roztwór alkoholowy: 0,1 g błękitu bromotymolowego rozpuścić w 100 cm³ etanolu 96-procentowego.

d) Chlorek sodowy cz.d.a., roztwór wzorcowy 0,1n: 5,844 g chlorku sodowego wysuszonego w temperaturze 500°C w ciągu 1 godz rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej 1 dm³, dopełnić wodą do kreski.

e) Dwufenylokarbazon, roztwór alkoholowy: 0,5 g dwufenylokarbazonu rozpuścić w 100 cm³ etanolu 96-procentowego.

f) Kwas azotowy cz.d.a. (1,15) i roztwór 2n.

5.4.5.3. Próba kontrolna do porównania zmiany zabarwienia. Próbkę należy przygotować w chwili wykonywania oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 500 cm³ odmierzyć 200 cm³ wody, 3 krople błękitu bromotymolowego i dodawać kroplami 2n roztwór kwasu azotowego do zmiany zabarwienia z niebieskiego na żółte. Dodać 3 krople nadmiaru roztworu kwasu azotowego, 1 cm³ dwufenylokarbazonu i miareczkować roztworem azotanu rtęciowego do zmiany zabarwienia roztworu kontrolnego z żółtego na fioletoworóżowe (kolor bzu).

5.4.5.4. Nastawienie miana roztworu azotanu rtęciowego. Do kolby stożkowej pojemności 500 cm³ odmierzyć 20 cm³ wzorcowego roztworu chlorku sodowego, dodać 100 cm³ wody, 3 krople błękitu bromotymolowego i kroplami 2n roztworu kwasu azotowego do zmiany zabarwienia wskaźnika z niebieskiego na żółte, dodać jeszcze w nadmiarze 3 krople roztworu kwasu azotowego, a następnie 1 cm³ roztworu dwufenylokarbazonu, miareczkować roztwór chlorku sodowego roztworem azotanu rtęciowego do wyrównania zabarwienia z zabarwieniem próbki kontrolnej. Od ilości roztworu azotanu rtęciowego zużytego do miareczkowania wzorcowego roztworu chlorku sodowego odjąć objętość roztworu azotanu rtęciowego zużytego do uzyskania zmiany barwy w roztworze kontrolnym.

5.4.5.5. Wykonanie oznaczania. 10 g próbki węglanu barowego odważyć z dokładnością do 0,1 g, rozpuścić w około 25 cm³ kwasu azotowego (1,15), dodać 100 cm³ wody, wygotować dokładnie węglany, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 200 cm³. Po ostudzeniu zawartość kolby uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję przesączu (około 30 cm³). Odmierzyć 100 cm³ przesączu pipetą do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, dodać 3 krople błękitu bromotymolowego i kroplami dodawać amoniaku do uzyskania niebieskiego zabar-

wienia roztworu. Następnie dodawać 2n roztworu kwasu azotowego do zabarwienia żółtego i jeszcze 3 krople nadmiaru. Po dodaniu 1 cm³ dwufenylokarbazonu roztwór miareczkować azotanem rtęciowym do zmiany barwy wskaźnika na fioletoworóżowy (porównanie z zabarwieniem próby kontrolnej).

Zawartość chlorków (X_1) obliczyć wg wzoru

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,00355 \cdot 100}{m}$$

w którym:

V_1 — objętość ściśle 0,1n roztworu azotanu rtęciowego zużyta do miareczkowania, cm³,

V_2 — objętość ściśle 0,1n roztworu azotanu rtęciowego zużyta do zmiany zabarwienia próbki kontrolnej, cm³,

m — odważka badanej próbki, g,

0,00355 — ilość Cl⁻ odpowiadająca 1 cm³ 0,1n roztworu azotanu rtęciowego, g.

5.4.5.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń, których różnica nie powinna przekroczyć 20% wyniku niższego.

5.4.6. Oznaczanie zawartości żelaza

5.4.6.1. Zasada oznaczania polega na wytwarzaniu (przy pH 2 ÷ 8) trwałego, zabarwionego na czerwono kompleksu jonów Fe²⁺ z α, α'-dwupirydylem. Jony Fe³⁺ redukuje się uprzednio kwasem askorbinowym do jonów Fe²⁺.

5.4.6.2. Odczynniki i roztwory

a) Amoniak cz.d.a., roztwór 1+1.

b) α, α'-Dwupirydył, roztwór 0,5-procentowy.

c) Chlorowodorek hydroksyloaminy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.

d) Kwas solny cz.d.a., (1,19) i roztwór 1+1.

e) Octan amonowy cz.d.a., roztwór 30-procentowy.

f) Roztwór wzorcowy żelaza (Fe²⁺) przygotowany wg PN-68/C-06500 p. 3.2.1.56 i rozcieńczony w stosunku 1 : 99.

1 cm³ tego roztworu zawiera 0,01 mg Fe²⁺.

5.4.6.3. Aparatura

a) Pehametr.

b) Kolorymetr spektralny z kuetą 1 cm.

5.4.6.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do zlewki pojemności 100 cm³ odmierzyć kolejno za pomocą półmikrobiurety 2, 4, 6, 8, 10 cm³ wzorcowego roztworu żelaza, co odpowiada: 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 mg Fe²⁺. Zawartość zlewek rozcieńczyć wodą do objętości 50 cm³. Do roztworów dodać po 5 cm³ kwasu solnego (1+1), 1 cm³ chlorowodoru hydroksyloaminy, 5 cm³ α, α'-dwupirydyłu i pozostawić na 10 min. Następnie posługując się pehametrem doprowadzić roztwór

do pH=3,1, dodając octanu amonowego. Roztwór ogrzewać na łaźni wodnej w temperaturze 75°C w ciągu 15 min. Po ostudzeniu przenieść je ilościowo do kolb pomiarowych pojemności 100 cm³. Zawartość kolb uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorpcję barwnych roztworów przy długości fali 520 nm wobec wody destylowanej jako odnośnika. Na podstawie zmierzonych ekstynkcji wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych ilości żelaza w roztworze wzorcowym wyrażone w mg, a na osi rzędnych odpowiadające im ekstynkcje.

5.4.6.5. Wykonanie oznaczania. Pipetą pobrać 50 cm³ roztworu przygotowanego wg 5.4.3.3, przełożyć do zlewki pojemności 250 cm³, zubożyć roztwór amoniakiem (1+1), a następnie dodać 5 cm³ kwasu solnego (1+1) i dalej postępować jak w 5.4.6.4. Równolegle w identyczny sposób wykonać ślepą próbę, dodając te same ilości tych samych odczynników.

Na podstawie zmierzonej ekstynkcji odczytać z krzywej wzorcowej zawartość żelaza w badanym roztworze i ślepej próbie.

Zawartość żelaza (X_5) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{(a - a_1) \cdot 100 \cdot 500}{m \cdot 50 \cdot 1000} = \frac{a - a_1}{m}$$

w którym:

- a — zawartość żelaza w próbce badanej odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
- a_1 — zawartość żelaza w ślepej próbie odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
- m — odważka badanej próbki, g.

5.4.6.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń, których różnica nie powinna przekraczać 20% wyniku niższego.

5.4.7. Oznaczanie zawartości wody

5.4.7.1. Wykonanie oznaczania. 10 g próbki węgla barowego odważyć w naczynku wagowym, uprzednio wysuszonym do stałej masy, z dokładnością do 0,01 g i suszyć w temperaturze 105 ÷ 110°C do stałej masy. Następnie ostudzić w eksykatorze i zważyć z dokładnością do 0,01 g.

Zawartość wody (X_6) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_6 = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m}$$

w którym:

- m — odważka badanej próbki, g,
- m_1 — masa wysuszonego węgla barowego, g.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE do BN-74/6016-38

1. Istotne zmiany w stosunku do PN-57/C-84116

- a) zmniejszono liczbę gatunków z 3 do 2,
- b) zrezygnowano z normalizowania i oznaczania siarczanów,
- c) zwiększono pozornie zawartość chlorków na skutek zmiany metody oznaczania, dotychczas oznaczana była tylko ta część chlorków, która przechodziła do roztworu wodnego, obecnie oznacza się całkowitą ilość przez rozpuszczanie w kwasie azotowym.

2. Zmiany dotyczące metod analitycznych

- a) substancje nierozpuszczalne w kwasie solnym oznaczane są przez suszenie osadu, zamiast jak dotychczas przez spalanie,

b) chlorki oznaczane są przez rozpuszczanie próbki w kwasie azotowym, a nie przez ługowanie w wodzie i miareczkowane są azotanem rtęciowym zamiast azotanem srebra,

c) żelazo oznaczane jest metodą kolorymetryczną z „ α ”-dwupirydylem zamiast metodą rodankową.

3. Odpowiedniki w normach zagranicznych

CSRS ČSN 68-5552 Uhlicitan barnaty
Japonia JIS K 1415 — 1961 Barium Carbonate
Jugosławia JUS H.B1.021 — 1963 Barijumkarbonat tehnicki
NRD TGL 21262 Bariumcarbonat technisch
ZSRR ГОСТ 2149-50 Барий углекислый технический