

|                           |                                   |                       |
|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| PRODUKTY<br>NIEORGANICZNE | NORMA BRANŻOWA                    | BN-75                 |
|                           | Pirosiarczyn sodowy<br>techniczny | 6016-56               |
|                           |                                   | Grupa katalogowa 1014 |

**1. WSTĘP**

Przedmiotem normy jest pirosiarczyn sodowy techniczny, którego głównym składnikiem jest związek chemiczny o wzorze  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .

Jest to połączenie nietrwałe o własnościach redukujących, rozkładające się podczas ogrzewania z wydzieleniem  $\text{SO}_2$ .

**2. PODZIAŁ I OZNACZENIE**

**2.1. Gatunki.** W zależności od zawartości głównego składnika i zanieczyszczeń rozróżnia się trzy gatunki pirosiarczynu sodowego technicznego: ekstra (E), I i II.

**2.2. Przykład oznaczenia** pirosiarczynu sodowego technicznego gatunku I:

PIROSIARCZYN SODOWY TECHNICZNY I BN-75/6016-56

**3. WYMAGANIA**

**3.1. Wygląd zewnętrzny.** Pirosiarczyn sodowy techniczny powinien mieć postać drobnokrystalicznego proszku barwy białej lub z lekkim odcieniem kremowym, łatwo rozpuszczalnego w wodzie. W gatunku II dopuszcza się kolor kremowy.

**3.2. Wymagania chemiczne** - wg tabl. 1.

Tablica 1

| Wymagania                                                        | Gatunki    |       |      |
|------------------------------------------------------------------|------------|-------|------|
|                                                                  | Ekstra (E) | I     | II   |
| a) Dwutlenku siarki ( $\text{SO}_2$ ), %, nie mniej niż          | 65         | 63    | 60   |
| b) Żelaza w przeliczeniu na $\text{Fe}^{3+}$ , %, nie więcej niż | 0,006      | 0,012 | 0,02 |
| c) Substancji nierozpuszczalnych w wodzie, %, nie więcej niż     | 0,08       | 0,1   | 0,2  |

Okres trwałości produktu przechowywanego w warunkach wg 4.3 wynosi co najmniej 8 miesięcy.

**4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT**

**4.1. Pakowanie.** Pirosiarczyn sodowy techniczny należy pakować:

a) w worki z uplastycznionego polichlorku winylu wg BN-72/6414-03 o zawartości 50 kg netto, umieszczone w workach jutowych wg PN-83/P-84535 mających wymiary zgodne z PN-82/O-79035 lub workach papierowych czterowarstwowych otwartych klejonych wg PN-76/P-79005 i o wymiarach oraz sposobie zamknięcia wg PN-82/O-79027;

b) w worki papierowe oceaniczne pięciowarstwowe (w tym warstwą wodotrwałą oraz warstwą powleczone polietylenem) otwarte klejone wg PN-76/P-79005 i o wymiarach oraz sposobie zamknięcia wg PN-82/O-79027, o zawartości 50 kg netto;

c) w pojemniki kontenerowe metalowe lub z tworzyw sztucznych o zawartości 1000 kg netto.

Dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowań, jeżeli przeprowadzone próby w uzgodnieniu z odbiorcą wykażą, że zabezpiecza ono produkt w sposób nie gorszy od podanych poprzednio opakowań i ma wymiary zgodne z zasadami systemu wymiarowego opakowań wg PN-78/O-79021.

Na każdym opakowaniu należy umieścić napis zawierający co najmniej:

- nazwę lub znak wytwórni,
- oznaczenie wg 2.2,
- numer partii lub datę produkcji,
- masę brutto i netto,
- znak odbioru KT,
- napis: Przechowywać w suchym miejscu.

W przypadku eksportu opakowanie i znakowanie powinno być uzgodnione pomiędzy producentem i eksporterem.

**4.2. Formowanie jednostek ładunkowych.** W przypadku stosowania paletyzacji, jednostki ładunkowe należy formować na paletach o wymiarach  $800 \times 1200$  mm. Ładunek na palecie powinien mieć masę netto 1000 kg i być zabezpieczony przed przesuwaniem się i deformacją.

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego  
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego dnia 8 kwietnia 1975 r.  
jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 stycznia 1976 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 12/1975 poz. 42)

**4.3. Przechowywanie.** Pirosiarczyn sodowy techniczny należy przechowywać w suchych i ciemnych pomieszczeniach, w temperaturze nie wyższej niż 20°C.

**4.4. Transport.** Pirosiarczyn sodowy techniczny w opakowaniach jak w 4.1 należy przewozić krytymi środkami transportowymi: kolejowymi i samochodowymi. W czasie transportu opakowania należy zabezpieczyć przed przesuwaniem i wzajemnym uszkodzeniem.

W transporcie kolejowym należy przestrzegać Przepisów o ładowaniu i wyładowywaniu wagonów towarowych w komunikacji wewnętrznej.

## 5. BADANIA

### 5.1. Rodzaje badań

- sprawdzanie wyglądu zewnętrznego (3.1)
- oznaczanie zawartości dwutlenku siarki (3.2a),
- oznaczanie zawartości żelaza (3.2b),
- oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie (3.2c).

**5.2. Wielkość partii.** Partię produktu stanowi najwyżej 20 t pirosiarczynu sodowego technicznego 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 produktu podlegającej odbiorowi, w zależności od liczności partii, należy wybrać losowo liczbę opakowań wg tabl. 2.

Tablica 2

| Liczba opakowań w partii | Liczba opakowań, które należy wybrać do pobrania próbek |
|--------------------------|---------------------------------------------------------|
| do 15                    | 6                                                       |
| 16 ÷ 25                  | 9                                                       |
| 26 ÷ 63                  | 12                                                      |
| 64 ÷ 160                 | 14                                                      |
| 161 ÷ 250                | 15                                                      |
| powyżej 250              | 16                                                      |

Z każdego wylosowanego opakowania należy pobrać 2 próbki pierwotne, każda o masie co najmniej 100 g. Próbki pierwotne należy pobierać próbnikiem 15 (alumiiniowym lub ze stali nierdzewnej) wg PN-74/C-60008. Pobrane próbki pierwotne należy połączyć razem na czystym miejscu, zabezpieczającym produkt przed zanieczyszczeniem.

Otrzymaną w ten sposób próbkę ogólną miesza się dokładnie i zmniejsza do wielkości wymaganej dla średniej próbki laboratoryjnej.

Masa średniej próbki laboratoryjnej nie powinna być mniejsza niż 500 g. Pakowanie i przechowywanie średniej próbki laboratoryjnej wg PN-67/C-04500 p. 6.1 ÷ 6.3. Próbkę rozjemczą przechowywać w ciągu 2 miesięcy.

Pojemniki kontenerowe należy traktować jak worki przy pobieraniu próbek, z tym że wielkość 2

próbek pierwotnych pobieranych z każdego wylosowanego opakowania powinna wynosić co najmniej 250 g każda.

### 5.4. Opis badań

**5.4.1. Sprawdzanie wyglądu zewnętrznego** obejmuje wzrokowe sprawdzenie postaci i barwy produktu zgodnie z 3.1.

### 5.4.2. Oznaczanie zawartości dwutlenku siarki (SO<sub>2</sub>)

**5.4.2.1. Zasada metody.** Oznaczanie zawartości SO<sub>2</sub> wykonuje się metodą jodometryczną polegającą na utlenieniu SO<sub>2</sub> znaną ilością mianowanego roztworu jodu i odmiareczkowaniu nadmiaru jodu roztworem tiosiarczynu.

#### 5.4.2.2. Odczynniki i roztwory

- Jod cz.d.a., roztwór 0,1n.
- Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 0,5-procentowy.
- Tiosiarczyn sodowy cz.d.a., roztwór 0,1n.
- Skrobia cz., roztwór 0,5-procentowy.

**5.4.2.3. Wykonanie oznaczania.** 2 g badanego pirosiarczynu sodowego technicznego odważyć z dokładnością do 0,001 g, rozpuścić w wodzie destylowanej w kolbie pomiarowej pojemności 250 cm<sup>3</sup> i uzupełnić wodą do kreski. Do kolby stożkowej odmierzyć z biurety 50 cm<sup>3</sup> roztworu jodu, dodać 20 ÷ 25 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego, następnie wlać pipetą 25 cm<sup>3</sup> przygotowanego roztworu pirosiarczynu sodowego technicznego.

Nadmiar jodu odmiareczkować roztworem tiosiarczynu sodowego do słomkowej barwy, dodać 2 cm<sup>3</sup> roztworu skrobi i miareczkować do odbarwienia.

Zawartość dwutlenku siarki (X<sub>1</sub>) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0032023 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} = \frac{3,2023(V - V_1)}{m}$$

w którym:

V - objętość ściśle 0,1n roztworu jodu, cm<sup>3</sup>,

V<sub>1</sub> - objętość ściśle 0,1n roztworu tiosiarczynu sodowego zużytego do miareczkowania, cm<sup>3</sup>,

m - odważka badanego pirosiarczynu sodowego, g,

0,0032023 - ilość dwutlenku siarki odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> ściśle 0,1n roztworu jodu, g.

Oznaczanie należy wykonać bezpośrednio po przygotowaniu roztworu.

**5.4.2.4. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,5%.

### 5.4.3. Oznaczanie zawartości żelaza

**5.4.3.1. Zasada metody.** Zasada oznaczania polega na redukcji soli żelazowych chlorowodorkiem hydroksyloaminy do soli żelazawych.

Sole żelazawe tworzą barwny różowy kompleks z 2,2'-dwupirydylem, których absorbancję mierzy się na fotokolorymetrze przy długości fali 520 nm.

#### 5.4.3.2. Aparatura

- Fotokolorymetr.
- Pehametr zaopatrzony w elektrodę szklaną i kalomelową.

#### 5.4.3.3. Odczynniki i roztwory

- Chlorowodorek hydroksyloaminy cz.d.a., roztwór 10-procentowy: 10 g chlorowodoru hydroksyloaminy rozpuścić w wodzie i uzupełnić do objętości 100 cm<sup>3</sup>.
- 2,2'-dwupirydydyl cz.d.a., roztwór 0,5-procentowy: 0,5 g 2,2'-dwupirydydu rozpuścić w 10 cm<sup>3</sup> kwasu solnego (1,19) i uzupełnić wodą do objętości 100 cm<sup>3</sup>.
- Kwas solny cz.d.a., (1,19).
- Octan amonowy cz.d.a., roztwór 30-procentowy.
- Roztwór wzorcowy żelaza przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.75 i rozcieńczony wodą w stosunku 1 : 99. 1 cm<sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu zawiera 0,01 mg Fe<sup>2+</sup>.

**5.4.3.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** W celu wstępnego oznaczenia pH należy odmierzyć do zlewki pojemności 100 cm<sup>3</sup> 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego, dodać 50 cm<sup>3</sup> wody, 2 cm<sup>3</sup> roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i 5 cm<sup>3</sup> roztworu 2,2'-dwupirydydu.

Roztwór wymieszać i pozostawić na 10 min.

Następnie posługując się pehametrem, doprowadzić roztwór do pH = 3,1, dodając roztworu octanu amonowego.

Zanotować objętość dodanego roztworu octanu amonowego, a roztwór po wstępnym oznaczeniu pH odrzucić.

Następnie do 8 zlewek pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzyc ilości roztworu wzorcowego żelaza wg tabl. 3.

Tablica 3

| Lp. | Objętość roztworu wzorcowego żelaza<br>cm <sup>3</sup> | Odpowiadająca<br>masa żelaza<br>mg |
|-----|--------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1   | 0 <sup>1)</sup>                                        | 0                                  |
| 2   | 2                                                      | 0,02                               |
| 3   | 5                                                      | 0,05                               |
| 4   | 8                                                      | 0,08                               |
| 5   | 11                                                     | 0,11                               |
| 6   | 14                                                     | 0,14                               |
| 7   | 17                                                     | 0,17                               |
| 8   | 20                                                     | 0,20                               |

1) Roztwór kompensacyjny.

Do każdej zlewki dodać po 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego i rozcieńczyć roztwory wodą do objętości około 50 cm<sup>3</sup>.

Następnie dodać po 2 cm<sup>3</sup> roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 5 cm<sup>3</sup> roztworu 2,2'-dwupirydydu i pozostawić roztwory na 10 min. Po upływie tego czasu dodać taką ilość octanu amonowego, jaka została użyta do wstępnego ustalenia pH.

Następnie ogrzewać roztwory na łaźni wodnej w temperaturze 75°C w ciągu około 15 min.

Po ostudzeniu do temperatury otoczenia przemieścić je ilościowo do kolb pomiarowych pojemności 100 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorbancję barwnych roztworów przy długości fali 520 nm wobec roztworu kompensacyjnego jako odnośnika.

Na podstawie zmierzonej absorbancji roztworów wykreślić krzywą wzorcową, odmierzając na osi odciętych ilości żelaza zawarte w roztworze wzorcowym w mg, a na osi rzędnych odpowiadające im wartości absorbancji.

**5.4.3.5. Wykonanie oznaczania.** Odważyć 5 g badanego pirosiarczynu sodowego z dokładnością do 0,01 g, rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 250 cm<sup>3</sup> i uzupełnić do kreski.

Z tak przygotowanego roztworu pobrać 25 cm<sup>3</sup> roztworu do zlewki pojemności 100 cm<sup>3</sup>, dodać 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego i gotować przez około 5 min.

Po ostudzeniu i rozcieńczeniu roztworu do około 50 cm<sup>3</sup> dodać 2 cm<sup>3</sup> roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 5 cm<sup>3</sup> roztworu 2,2'-dwupirydydu i pozostawić roztwór na 10 min.

Następnie posługując się pehametrem doprowadzić roztwór do pH = 3,1, dodając roztworu octanu amonowego. Jednocześnie w ten sam sposób i przy użyciu tych samych odczynników należy przygotować roztwór kompensacyjny zawierający wodę w miejsce 25 cm<sup>3</sup> badanego roztworu.

Dalej postępować wg 5.4.3.4.

Na podstawie zmierzonej absorbancji roztworu odczytać z krzywej wzorcowej odpowiadającą zawartość żelaza w badanym roztworze.

Zawartość żelaza ( $X_2$ ) obliczyć w procentach wg wzoru.

$$X_2 = \frac{m \cdot 250 \cdot 100}{G \cdot 25 \cdot 1000} = \frac{m}{G}$$

w którym:

$m$  - zawartość żelaza odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

$G$  - odważka badanego pirosiarczynu sodowego, g.

**5.4.3.6. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku niższego.

Dopuszcza się również oznaczanie zawartości żelaza wg PN-81/C-04521/03 p. 9 postępując wg p. 7a). Metodą arbitrażową jest metoda z zastosowaniem 2,2'-dwupirydydu.

5.4.4. Oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie - wg PN-54/C-04517. Do oznaczania pobrać 10 g próbek.

5.5. Interpretacja wyników. Wartości liczbowe występujące w niniejszej normie oraz wyniki obliczeń należy interpretować wg PN-70/N-02120 p.3.3.2.

K O N I E C

#### INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Toruńskie Zakłady Przemysłu Nieorganicznego POLCHEM.

2. Istotne zmiany w stosunku do PN-67/C-84016

- a) obniżono zawartość żelaza w gatunku E do 0,006% oraz w gatunku I do 0,012%,
- b) zaostrożono wymagania dotyczące barwy produktu,
- c) zaktualizowano sposób pakowania produktu,
- d) wprowadzono nową metodę oznaczania zawartości żelaza. Dotychczas obowiązująca PN-67/C-84016 zostaje unieważniona z dniem 1 stycznia 1976 r.

3. Normy i dokumenty związane

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

PN-54/C-04517 Chemiczne badania i próby. Oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie w produktach chemicznych

PN-81/C-04521/03 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości żelaza metodą kolorymetryczną z zastosowaniem tlocyjnianu (rodanku) amonowego

PN-81/C-06503 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów do kolorimetrii i nefelometrii

PN-74/C-60008 Próbniki do pobierania próbek produktów bezkształtnych

PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb

PN-78/0-79021 Opakowania. System wymiarowy

PN-82/0-79027 Opakowania transportowe. Worki papierowe.

Główne wymiary

PN-82/0-79035 Opakowania transportowe. Worki tkane. Szer. wymiarowy

PN-76/P-79005 Opakowania transportowe. Worki papierowe

PN-83/P-84535 Worki z włókien lękowych

BN-72/6414-03 Opakowania jednostkowe z tworzyw sztucznych. Torby z folii uplastycznionego polichlorku winylu z dnem nieufornowanym, bez fałd, zgrzewane.

Ustawa z dnia 15 listopada 1984 r. - Prawo przewozowe (Dz.U. nr 53 poz. 272 z 1984 r.)

Regulamin Przedsiębiorstwa PKP o ładowaniu i zabezpieczaniu przesyłek towarowych (Dz.TiZK nr 9 poz. 68 z 1985 r.)

Przepisy o ładowaniu wagonów towarowych. Załącznik II do Umowy o wzajemnym użytkowaniu wagonów towarowych w komunikacji międzynarodowej (RIV) (Dz.TiZK nr 15 poz. 119 z 1981 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Zarządzenie Ministra Komunikacji z dnia 7 marca 1963 r. w sprawie ładowania samochodów ciężarowych i przyczep (Mon. Pol. nr 26 poz. 123 z 1963 r. i nr 35 poz. 250 z 1968 r.).

4. Normy zagraniczne i zalecenia międzynarodowe

CSRS ČSN 65 3125 Dvojsiricitan sodný technický

ZSRR ГОСТ 11683-66 Пиросульфит натрия. Натрий метабисульфит технический

5. Wydanie 2 - stan aktualny: czerwiec 1987 - uaktualniono normy związane.