

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA		BN-68
	Analiza chemiczna odpadów metalurgicznych metali nieżelaznych		0803-09
			Grupa katalogowa 0359

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody analizy chemicznej odpadów metalurgicznych metali nieżelaznych wg PN-76/H-15716/00 ÷ 07, obejmujące oznaczanie zawartości miedzi, cyny, antymonu, ołowiu, niklu, cynku, magnezu, glinu, chloru i kwasu siarkowego.

1.2. Zakres stosowania metod

Pier-wiastek	Metoda	Grupa lub klasa odpadów wg PN-76/H-15716/01 ÷ 07	Zakres stosowa-nia, %	Metoda ozna-czania wg
1	2	3	4	5
Miedź	elektrolityczna	grupy 01.01, 01.02, 01.03 i 02.01 do 02.05	od 0,2 do 98	2.1.1
	polarograficzna	klasa 03.01.1	od 0,2 do 1,0	2.1.2
Cyna	miareczkowa jodo-metryczna	grupy 01.03 i 03.01	od 0,5 do 60	2.2.1
	fotometryczna z fe-nylofluoronem	klasy 06.02.4 i 06.02.5	od 0,01 do 0,1	2.2.2
Antymon	miareczkowa bro-mianometryczna	klasy 03.01.5, 07.02.1, 07.01.2 i 07.02.2	od 0,2 do 50	2.3
Ołów	miareczkowa komp-leksometryczna	grupa 03.01 (z wyjątkiem klas 03.01.2 i 03.01.3) i grupy 07.01 do 07.03	od 5 do 98	2.4.1
	polarograficzna	klasy 03.01.2 i 03.01.3	od 0,2 do 1,5	2.4.2
Nikiel	wagowa z dwumety-loglioksymem	grupy 02.01 do 02.05	od 1 do 98	2.5

cd. tablicy

Pier-wiastek	Metoda	Grupa lub klasa odpadów wg PN-76/H-15716/01 ÷ 07	Zakres stosowa-nia, %	Metoda ozna-czania wg
1	2	3	4	5
Cynk	polarograficzna	klasa 02.02.1	od 0,01 do 1,5	2.6.1
	miareczkowa komp-leksometryczna	grupy 06.01 i 06.02	od 5 do 98	2.6.2
	miareczkowa Galet-tiego (zastępcza)	grupy 06.01 i 06	od 5 do 98	2.6.3
Magnez	miareczkowa komp-leksometryczna	grupa 05.01	od 15 do 98	2.7
Glin	miareczkowa komp-leksometryczna	klasa 04.01.1 do 04.01.4	od 50 do 98	2.8.1
	gazomiernicza	klasa 04.01.5	od 10 do 30	2.8.2
Chlor	miareczkowa arge-niometryczna	klasa 06.01.3	od 1 do 6	2.9
Kwas siarkowy	miareczkowa alkali-metryczna	klasy 06.02.4 i 06.02.5	od 0,5 do 8	2.10

1.3. Normy związane

PN-76/H-15716/00 Surowce wtórne metali nieżelaznych. Odpady metalurgiczne
PN-76/H-15716/01 Surowce wtórne metali nieżelaznych. Odpady metalurgiczne miedzi i stopów miedzi
PN-76/H-15716/02 Surowce wtórne metali nieżelaznych. Odpady metalurgiczne niklu i stopów niklu
PN-76/H-15716/03 Surowce wtórne metali nieżelaznych. Odpady metalurgiczne cyny i stopów cyny
PN-76/H-15716/04 Surowce wtórne metali nieżelaznych. Odpady metalurgiczne aluminium i stopów aluminium

Zjednoczenie Górniczo-Hutnicze Metali Nieżelaznych
Ustanowiona przez Zjednoczenie Górniczo-Hutnicze Metali Nieżelaznych dnia 13 sierpnia 1968 r.
jako norma obowiązująca w zakresie badań rozjemczych od dnia 1 stycznia 1969 r.
(Mon. Pol. nr 40/1968 poz. 285)

PN-76/H-15716/05 Surowce wtórne metali nieżelaznych. Odpady metalurgiczne magnezu i stopów magnezu

PN-76/H-15716/06 Surowce wtórne metali nieżelaznych. Odpady metalurgiczne cynku i stopów cynku

PN-76/H-15716/07 Surowce wtórne metali nieżelaznych. Odpady metalurgiczne ołowiu i stopów ołowiu

1.4. Postanowienia ogólne

1.4.1. Czystość odczynników. Jeżeli w szczegółowych zestawieniach odczynników nie podano inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości „czysty do analizy” (cz.d.a) i wodę destylowaną.

1.4.2. Odważka. W przypadku analizowania odpadu rozdzielonego w trakcie przygotowania próbki laboratoryjnej na frakcję metaliczną i niemetaliczną, w odważce należy uwzględnić proporcjonalny udział obydwóch frakcji. Próbkę odpadów pobrane do analizy, z wyjątkiem odpadów klasy 06.01.3; 06.02.4 i 06.02.5 należy wysuszyć w temperaturze $105 \pm 5^\circ\text{C}$.

1.4.3. Dokładność ważenia. Jeżeli nie podano inaczej, należy ważyć z dokładnością:

do 2 g — 0,0002 g,
powyżej 2 g do 5 g — 0,001 g,
powyżej 5 g — 0,01 g.

1.4.4. Wynik. Za wynik oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń o rozbieżnościach nie przekraczających dopuszczalnych różnic ustalonych dla poszczególnych metod i zawartości pierwiastków.

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Oznaczanie zawartości miedzi

2.1.1. Metoda elektrolityczna dla odpadów grup 01.01; 01.02; 01.03 i 02.01 do 02.05

2.1.1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczanie próbki w kwasie azotowym z dodatkiem kwasu fluorowodorowego i wydzielenie miedzi na katodzie podczas elektrolizy zakwaszonego roztworu soli miedzianych.

2.1.1.2. Aparatura. Urządzenia do elektrolizy z parą elektrod platynowych.

2.1.1.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy (1,4), roztwór 1+1.
- Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1.
- Kwas fluorowodorowy, roztwór 10-procentowy.
- Alkohol etylowy, 96-procentowy lub aceton.
- Mocznik lub siarczan hydrazyny, roztwór 5-procentowy.

2.1.1.4. Wykonanie oznaczania

a) Odpady nie zawierające krzemu. Odważyć 10 g próbki do zlewki pojemności 400 cm³ i rozpuścić w 100 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), lekko ogrzewając i odparować roztwór do gęstości syropu. Roztwór rozcieńczyć gorącą wodą do objętości 200 cm³ gotować w ciągu 10 min, następnie ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dodać 550 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1), ochłodzić, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Część roztworu przesączyć przez suchy, twardy sącdek do kolby stożko-

wej pojemności 250 cm³ i w zależności od zawartości miedzi przenieść do zlewki pojemności 420 cm³:

do 5,0% — 100 cm³ roztworu,

powyżej 5,0% — 50 cm³ roztworu.

Roztwór rozcieńczyć wodą do objętości 200 cm³, ogrzać do temperatury 60 do 80°C i poddać elektrolizie, przepuszczając prąd o natężeniu $1,5 \div 2$ A i napięciu $2 \div 3$ V, przy ciągłym mieszaniu elektrolitu. Zlewkę nakryć dwoma połówkami szkiełka zegarkowego. Po wydzieleniu miedzi na katodzie (odbarwieniu się roztworu lub zmianie zabarwienia roztworu na jasnozielony) opłukać szkiełka zegarkowe i ścianki zlewki wodą, dodać 5 cm³ roztworu mocznika lub siarczanu hydrazyny i prowadzić elektrolizę przy natężeniu prądu 0,5 A w ciągu 10 min. Całkowite wydzielenie miedzi sprawdzić zanurzając głębiej katodę i obserwując świeżo zanurzoną część. Jeżeli po upływie 10 min nie wydzielili się miedź, elektrolizę należy uważać za zakończoną. W przeciwnym razie elektrolizę należy prowadzić jeszcze przez kilka minut i ponownie sprawdzić całkowite wydzielenie się miedzi. Po zakończonej elektrolizie, nie przerywając dopływu prądu, szybko usunąć zlewkę z elektrolitem, a na jej miejsce postawić kolejno dwie zlewki z wodą. Dopływ prądu wyłączyć, katodę odłączyć i opłukać alkoholem etylowym lub acetonem. Suszyć w ciągu $3 \div 5$ min w temperaturze 100 do 105°C i po ostudzeniu w eksykatorze zważyć (miedź powinna wydzielić się na katodzie w postaci ścisłej różowej warstwy).

b) Odpady zawierające krzem. 10 g próbki umieścić w parownicy platynowej pojemności 200 cm³ i rozpuścić w 100 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1) z dodatkiem 8 cm³ kwasu fluorowodorowego, lekko ogrzewając. Roztwór odparować do gęstości syropu, ochłodzić, dodać 30 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), rozcieńczyć gorącą wodą, gotować w ciągu 10 min i postępować dalej wg a).

2.1.1.5. Obliczanie wyników. Zawartość miedzi (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{b}{a} \cdot 100$$

(1)

w którym:

b — masa miedzi wydzielona na katodzie, g,

a — odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g.

2.1.1.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości miedzi:

od 0,2 do 0,5% — 0,03%,
powyżej 0,5 do 1,0% — 0,05%,
powyżej 1,0 do 3,0% — 0,07%,
powyżej 3,0 do 10,0% — 0,10%,
powyżej 10,0 do 30,0% — 0,15%,
powyżej 30,0 do 60,0% — 0,20%,
powyżej 60,0 do 90,0% — 0,30%,
powyżej 90,0% — 0,40%.

2.1.2. Metoda polarograficzna dla odpadów klasy 03.01.1

2.1.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasu bromowodorowego i bromu, oddzielenie antymonu i cyny w postaci lotnych bromków, a ołowiu w postaci siarczynu ołowiawego. Polarograficzne oznaczanie miedzi w środowisku amoniakalnym.

2.1.2.2. Aparatura. Polarograf z pełnym wyposażeniem.

2.1.2.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18).
- b) Kwas azotowy (1,4), roztwór 1+2.
- c) Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1.
- d) Kwas bromowodorowy (1,49).
- e) Amoniak (0,91).
- f) Brom.
- g) Mieszanina do rozpuszczania: 4 części kwasu solnego (1,18), 4 części kwasu bromowodorowego (1,49) a 1 część bromu.

h) Chlorek amonowy.

i) Siarczyny sodowy krystaliczny.

j) Żelatyna, roztwór 0,5-procentowy, świeżo przygotowany.

k) Roztwór podstawowy: 53 g chlorku amonowego i 25 g siarczyny sodowego rozpuścić w 500 cm³ wody. Dodać 50 cm³ roztworu żelatyny, 80 cm³ amoniaku i rozcieńczyć wodą do objętości 1000 cm³.

l) Wzorcowy roztwór miedzi: 1 g miedzi o zawartości minimum 99,96% Cu umieścić w zlewce pojemności 250 cm³ i rozpuścić w 20 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+2), lekko ogrzewając. Po rozpuszczeniu zawartości zlewki odparować do objętości 5 cm³, dodać 10 cm³ kwasu solnego i odparować do sucha. Suchą pozostałość ochłodzić, dodać 10 cm³ kwasu solnego i ponownie odparować do sucha. Ochłodzić i rozpuścić w 25 cm³ kwasu solnego oraz 50 cm³ wody. Po ochłodzeniu roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu zawiera 1 mg miedzi.

2.1.2.4. Wykonanie oznaczania. 2 g próbki umieścić w zlewce pojemności 400 cm³ i dodać 20 cm³ mieszaniny do rozpuszczenia. Po rozpuszczeniu próbki roztwór odparować do objętości około 2 cm³. Pozostałość ochłodzić, dodać 5 cm³ kwasu solnego, 1 cm³ bromu i ponownie odparować do objętości około 2 cm³. Odparowywanie z 5 cm³ kwasu solnego i 1 cm³ bromu powtórzyć 4 — 5 razy do całkowitego usunięcia cyny. Do ochłodzonej pozostałości dodać 5 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do ukazania się gęstych białych par. Pozostałość ochłodzić, dodać 20 cm³ wody, ogrzać do wrzenia, ponownie ochłodzić i odsączyć wydzielony siarczan ołowiawy przez twardy sączek, przemywając go 4 — 5 razy małą ilością zimnej wody z dodatkiem kilku kropli roztworu kwasu siarkowego (1+1). Przesączyć zbierać w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³, zubożyć amoniakiem, dodać jeszcze 15 cm³ nadmiaru, wymieszać, dopełnić wodą do kreski i ponownie wymieszać. Po 15 min przenieść 25 cm³ roztworu do kolby pomiarowej pojemności

50 cm³, dopełnić roztworem podstawowym do kreski i wymieszać. Część roztworu przenieść do naczynka polarograficznego i przeprowadzić pomiar rejestrując fale miedzi w zakresie potencjałów od -0,1 do -0,6 V w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Równocześnie wykonać równoległe oznaczenie, dodając do takiej samej odważki wzorcowy roztwór miedzi w takiej ilości, aby wysokość fali odpowiadająca dodanej objętości roztworu znajdowała się w zakresie 0,8 ÷ 1,2 wysokości fali badanej próbki.

2.1.2.5. Obliczanie wyników. Zawartość miedzi (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{h \cdot b}{(H-h) \cdot a} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

- h — wysokość fali badanego roztworu, mm,
 H — wysokość fali badanego roztworu z dodatkiem wzorcowego roztworu miedzi, mm,
 b — zawartość miedzi w dodanej objętości roztworu wzorcowego, g,
 a — odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g.

2.1.2.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości miedzi:

- od 0,2 do 0,5% — 0,03%,
 powyżej 0,5 do 0,7% — 0,04%,
 powyżej 0,7 do 1,0% — 0,06%.

2.2. Oznaczanie zawartości cyny

2.2.1. Metoda miareczkowa jodometryczna dla odpadów grup 01.03 i 03.01

2.2.1.1. Zasada oznaczania. Przeprowadzenie związków cyny w związki rozpuszczalne poprzez stopienie próbki nadtlenkiem sodowym oraz wodorotlenkiem sodowym. Wydzielenie cyny w postaci wodorotlenków na nośniku żelazowym. Usunięcie antymonu, arsenu i miedzi przez redukcję żelazem, wydzielenie cyny z roztworu jej soli za pomocą aluminium, rozpuszczenie w kwasie solnym i miareczkowanie roztworem jodu.

2.2.1.2. Aparatura. Nasadka Contat-Göckela napełniona nasyconym na zimno roztworem kwaśnego węglanu sodowego (NaHCO₃).

2.2.1.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18) i roztwory 1+1, 1+3, 1+20.
- b) Amoniak (0,91), roztwór 2+98.
- c) Nadtlenek sodowy.
- d) Wodorotlenek sodowy.
- e) Jodek potasowy krystaliczny i roztwór 10-procentowy.
- f) Kwaśny węglan sodowy, roztwór nasycony.
- g) Chlorek cynkowy lub kwas salicylowy.
- h) Chlorek żelazowy, roztwór: 10 g chlorku żelazowego (FeCl₃ · 6H₂O) rozpuścić w 50 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) i dopełnić wodą do objętości 1000 cm³.
- i) Żelazo zredukowane wodorem.
- j) Aluminium o zawartości minimum 99,99% Al, w postaci wiórek.

k) Cyna o zawartości minimum 99,9% Sn w postaci wiórek.

l) Skrobia rozpuszczalna, roztwór: 10 g skrobi rozetrzeć w małej ilości wody. Wlać do 1000 cm³ wrzącej wody i gotować w ciągu 3 min. Po odstaniu się płynu w ciągu 12 h zlać klarowny roztwór z nad osadu i dodać 5 g chlorku cynkowego rozpuszczonego uprzednio w 30 cm³ wody lub 2,5 g kwasu salicylowego.

ł) Jod resublimowany, roztwory 0,2N; 0,1N: 60 g jodku potasowego umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³, rozpuścić w małej ilości wody i dodać 25,386 g jodu. Po rozpuszczeniu się jodu dopełnić wodą do kreski, wymieszać i odstawić na 24 h. Roztwór 0,1N przygotować przez rozcieńczenie odpowiednią ilością wody roztworu 0,2N.

Nastawianie miana: 1 g cyny rozpuścić w 100 cm³ kwasu solnego (1,18), ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³ i dopełnić wodą do kreski. 100 cm³ tego roztworu przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, dodać 40 cm³ kwasu solnego (1,18), 2 ÷ 3 g aluminium, nałożyć nasadkę Contat-Göckela i postępować dalej wg 2.2.1.4a).

Miano roztworu jodu (K_1) wyrażone w gramach cyny na 1 cm³ obliczyć wg wzoru

$$K_1 = \frac{0,2}{V} \quad (3)$$

w którym:

0,2 — ilość cyny zawarta w 100 cm³ roztworu odmierzonego do nastawienia miana, g,

V — objętość roztworu zużyta do miareczkowania, cm³.

2.2.1.4. Wykonanie oznaczania

a) **Odpady grupy 01.03.** Odważyć 2 g próbki i umieścić w tyglu niklowym pojemności 50 cm³. Dodać 8 ÷ 10 g nadtlenku sodowego i 2 g wodorotlenku sodowego, dokładnie wymieszać i przykryć jeszcze 2 g wodorotlenku sodowego. Tygiel wraz z zawartością ogrzewać na słabym płomieniu palnika, w celu usunięcia wilgoci, w ciągu kilku minut. Z uwagi na szybki przebieg reakcji ogrzewać nad małym płomieniem palnika dmuchawkowego, trzymając tygiel szczypcami i wolno kręcąc nim nad skrajem płomienia do całkowitego roztopienia zawartości, starając się, aby płynna masa objęła również cząsteczki przywarte do ściany tygla. Pod koniec stapiania podwyższyć temperaturę płomienia do uzyskania jasnoczerwonego zabarwienia stopu. W przypadku stapiania próby w piecu mufowym, początkowo próbę suszyć na brzegu rozgrzanej mufli pieca, a następnie po zamknięciu pieca stapiać próbkę w czasie 5 min w temperaturze 750 ÷ 800°C. Stopioną próbkę w tyglu odstawić na metalową płytę do ostygnięcia do temperatury od 50 ÷ 60°C. Umieścić tygiel ze stopioną masą, w położeniu poziomym, w zlewce pojemności 400 ÷ 600 cm³, do której uprzednio wlewo około 100 cm³ gorącej wody. Po zakończeniu gwałtownej reakcji i całkowitym wyługowaniu stopu ogrzewać jeszcze w temperaturze wrzenia w czasie 5 min, wyjąć tygiel i dokładnie wymyć gorącym roztworem kwasu

solnego (1+1) i gorącą wodą. Roztwór ogrzać aż do rozpuszczenia się stopu. W przypadku niecałkowitego rozpuszczenia się stopu dodać jeszcze kilka centymetrów sześciennych kwasu solnego (1,18) i dalej ogrzewać aż do otrzymania klarownego roztworu. W razie potrzeby roztwór odparować do objętości około 200 cm³, dodać 5 ÷ 8 cm³ roztworu chlorku żelazowego, ostudzić do temperatury 60 ÷ 70°C, ostrożnie dodać amoniaku (0,91) do zubożenia i przejścia miedzi w związek kompleksowy o zabarwieniu błękitnym. Roztwór pozostawić na łaźni w temperaturze 70°C aż do skoagulowania się osadu. Osad odsączyć przez średni sączek i przemyć dwa razy roztworem amoniaku (2+98). Osad z sączka spłukać gorącą wodą do zlewki, w której przeprowadzono strącanie. Pozostały osad na sączku rozpuścić w 50 cm³ gorącego roztworu kwasu solnego (1+1), zbierając roztwór z przemycia do tej samej zlewki. Sączek przemyć jeszcze 3 — 4 razy roztworem kwasu solnego (1+20), doprowadzić objętość do około 200 cm³ i dodać 40 cm³ kwasu solnego (1,18). Do roztworu dodawać porcjami 5 g żelaza i ogrzewać, unikając wrzenia roztworu, tak aby stale wydzielał się wodór. W razie potrzeby dodać jeszcze kilka gramów żelaza. Po ukończeniu redukcji (roztwór winien mieć kolor jasno-zielony) odsączyć wydzieloną gąbkę antymonu i miedzi wraz z pozostałym żelazem przez miękki sączek do kolby stożkowej pojemności 500 ÷ 750 cm³, przemywając osad na sączku 2 — 3 razy roztworem kwasu solnego (1+3). Osad z sączkiem odrzucić. Do przesączu dodać 25 cm³ kwasu solnego (1,18), 2 ÷ 3 g wiórek aluminium, nałożyć nasadkę Contat-Göckela napelnioną nasycenym roztworem kwaśnego węgla sodowego i odczekać aż przejdzie burzliwa reakcja. Kolbę umieścić na łaźni i ogrzewać aż do rozpuszczenia się gąbki cynowej oraz całkowitego rozpuszczenia się aluminium i odpędzenia wodoru. Nie zdejmując nasadki, która powinna być stale napelniona roztworem kwaśnego węgla sodowego, ostudzić zawartość kolby pod strumieniem zimnej wody. Po ostudzeniu zdjąć nasadkę, dodać 5 cm³ 10-procentowego roztworu jodku potasowego, 5 cm³ roztworu skrobi i miareczkować 0,1N roztworem jodu do wystąpienia błękitnego zabarwienia.

b) **Odpady grupy 03.01.** Odważyć przy zawartości miedzi:

do 10,0% — 2 g próbki,

powyżej 10,0% — 1 g próbki

i umieścić w tyglu niklowym pojemności 50 cm³. Dodać 8 ÷ 10 g nadtlenku sodowego, 2 g wodorotlenku sodowego i przeprowadzić dalszy tok analityczny wg a), aż do momentu wyługowania stopu i otrzymania klarownego roztworu. Do roztworu doprowadzonego do objętości 200 cm³ dodać 40 cm³ kwasu solnego (1,18) oraz porcjami 5 g żelaza i ogrzewać unikając wrzenia, tak aby stale wydzielał się wodór. Dalej postępować wg a). Miareczkować przy zawartościach cyny

do 10,0% — 0,1N,

powyżej 10,0% — 0,2N

roztworem jodu do wystąpienia błękitnego zabarwienia.

2.2.1.5. Obliczanie wyników. Zawartość cyny (X_3) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 100 \quad (4)$$

w którym:

V — objętość roztworu jodu zużyta do miareczkowania, cm^3 ,

K — miano roztworu jodu wyrażone w gramach cyny na 1 cm^3 roztworu,

a — odważka próbki, g.

2.2.1.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości cyny:

od	0,5 ÷ 2,0%	— 0,05%,
powyżej	2,0 ÷ 5,0%	— 0,10%,
powyżej	5,0 ÷ 10,0%	— 0,15%,
powyżej	10,0 ÷ 20,0%	— 0,20%,
powyżej	20,0 ÷ 40,0%	— 0,30%,
powyżej	40,0%	— 0,40%.

2.2.2. Metoda fotometryczna dla odpadów klasy 06.02.4 i 06.02.5

2.2.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie siarkowym. ekstrakcyjne wyodrębnienie kupferonianu cyny chloroformem, utworzenie barwnego kompleksu z fenylofluoronem i fotometryczny pomiar ekstynkcji roztworu przy długości fali 500 nm.

2.2.2.2. Aparatura. Fotometr lub fotokolorymetr z kompletnym wyposażeniem.

2.2.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy (1,83) i roztwory 1+1, 10-procentowy.

b) Kwas azotowy (1,4) i roztwory 1+1, 0,5N.

c) Kwas winowy, roztwór 5-procentowy.

d) Amoniak (0,91) i roztwory 1+1, 1+20.

e) Nadtlenek wodoru, roztwór 30-procentowy.

f) Wodorotlenek sodowy, granulki i roztwór 5-procentowy.

g) Nadmanganian potasowy, roztwór 0,1N.

h) Azotan amonowy.

i) Kupferon, roztwór 1-procentowy.

j) Chloroform.

k) Żelatyna, roztwór 0,5-procentowy.

l) Fenoloftaleina, roztwór 1-procentowy w alkoholu etylowym.

ł) Fenylofuloron, roztwór 0,03-procentowy w alkoholu etylowym zawierający 2 cm^3 kwasu siarkowego (1,83) w 100 cm^3 roztworu.

m) Wzorcowe roztwory cyny:

Roztwór A: 0,1 g cyny o zawartości minimum 99,99% Sn umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 cm^3 i rozpuścić w 10 cm^3 kwasu siarkowego (1,83). Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm^3 roztworu A zawiera 0,1 mg cyny.

Roztwór B: 50 cm^3 roztworu A przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3 , uzupełnić 10-procentowym roztworem kwasu siarkowego do kreski i wymieszać.

1 cm^3 roztworu B zawiera 0,01 mg cyny.

2.2.2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do pięciu kolb pomiarowych pojemności 25 cm^3 odmierzyć kolejno 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; i $7,0 \text{ cm}^3$ wzorcowego roztworu cyny B. Roztwory w kolbach uzupełnić wodą do objętości około 10 cm^3 , dodać kroplę roztworu fenoloftaleiny i zobojętnić roztworem amoniaku (1+1) do słabo różowego zabarwienia. Odmierzyć z biurety po $1,6 \text{ cm}^3$ roztworu kwasu siarkowego (1+1), ochłodzić, dodać $2,5 \text{ cm}^3$ roztworu żelatyny oraz 5 cm^3 roztworu fenylofluoronu. Roztwór uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i odstawić na 20 min. Po upływie tego czasu część roztworu przenieść do kuwety odpowiedniej grubości i zmierzyć ekstynkcje roztworów w odniesieniu do przygotowanego równolegle roztworu ślepej próbki, stosując lampę wolframową i filtr o maksymalnej przepuszczalności 500 nm. Krzywą wzorcową wykreślić odkładając na osi odciętych zawartości cyny, a na osi rzędnych odpowiednie wartości ekstynkcji roztworów.

2.2.2.5. Wykonanie oznaczania. 1 g próbki umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 cm^3 i rozpuścić w 20 cm^3 kwasu siarkowego (1,83). Roztwór odparować do gęstości syropu, dodać 100 cm^3 wody, parę kropli roztworu nadtlenu wodoru, zagotować i ochłodzić. Po ochłodzeniu wytrącić wodorotlenki amoniakiem (0,91), dodając go w nadmiarze aż do rozpuszczenia wodorotlenku cynku i ponownie zagotować. Osad odsączyć i przemyć roztworem amoniaku (1+20). Przemyty osad przenieść do zlewki, rozpuścić w 10 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (1+1), dodać parę kropli roztworu nadtlenu wodoru, zagotować i ochłodzić. Po ochłodzeniu dodać wodorotlenku sodowego w granulkach do wytrącenia osadu i zagotować, a następnie odsączyć do kolby stożkowej pojemności 300 cm^3 . Osad na sączku przemyć 5-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego. Przesącz wygotować do małej objętości, dodać 8 cm^3 roztworu kwasu winowego, zobojętnić roztworem kwasu azotowego (1+1) do odbarwienia fenoloftaleiny, dodać $6,5 \text{ cm}^3$ kwasu azotowego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3 , dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Do rozdzielacza pojemności 100 cm^3 odmierzyć pipetą 5 cm^3 roztworu, uzupełnić objętość do 50 cm^3 , 0,5N roztworem kwasu azotowego, następnie dodać kilka kropli roztworu nadmanganianu potasowego do słabego różowego zabarwienia, 4 cm^3 roztworu kupferonu, 10 cm^3 chloroformu i ekstrahować cynę natychmiast, wstrząsając przez minutę. Oddzielić warstwę chloroformową do zlewki pojemności 100 cm^3 , a czynność ekstrakcji powtórzyć jeszcze dwukrotnie, dodając każdorazowo 4 cm^3 roztworu kupferonu i 5 cm^3 chloroformu. Połączone frakcje chloroformowe zebrać w rozdzielaczu pojemności 100 cm^3 , przemyć wytrząsając przez 1 min 20 cm^3 0,5N roztworu kwasu azotowego i 30 cm^3 wody. Warstwę chloroformową przenieść do zlewki pojemności 100 cm^3 , dodać 5 cm^3 kwasu azotowego (1,4), ogrzewać w celu odpędzenia chloroformu, dodać 5 cm^3 roztworu kwasu siarkowego

(1+1) i odparować do objętości nie większej niż 0,5 cm³.

W przypadku zabarwienia się roztworu w czasie odparowania usunąć je przez dodanie kilku kryształów azotanu amonowego.

Po ochłodzeniu dodać 5 cm³ roztworu kwasu winowego, usunąć pozostałe tlenki azotu przez gotowanie w ciągu 2 ÷ 3 min. Ponownie ochłodzić i zobojętnić roztworem amoniaku (1+1) wobec kropli fenoloftaleiny do słabo różowego zabarwienia. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 25 cm³ i dalej postępować wg 2.2.2.4.

2.2.2.6. Obliczanie wyników. Zawartość cyny (X₄) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad (5)$$

w którym:

- b — ilość cyny odczytana z krzywej wzorcowej, g,
- a — odważka próbki odpowiadająca części roztworu pobranej do oznaczania, g.

2.2.2.7. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości cyny:

- od 0,01 do 0,05% — 0,004%,
- powyżej 0,05 do 0,1% — 0,006%.

2.3. Oznaczanie zawartości antymonu w odpadach klasy 03.01.5; 07.02.1; 07.01.2 i 07.02.2

2.3.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie siarkowym lub przeprowadzenie antymonu w związku rozpuszczalne poprzez stopienie z nadtlutkiem sodowym oraz wodorotlenkiem sodowym, oddzielenie antymonu od przeszkadzających pierwiastków i miareczkowanie soli antymonu trójwartościowego roztworem bromianu potasowego.

2.3.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18) i roztwór 1+1.
- b) Kwas azotowy (1,4).
- c) Kwas siarkowy (1,83) i roztwór 1+1.
- d) Nadtlenek sodowy.
- e) Wodorotlenek sodowy, w granulkach i roztwory 20-procentowy i 2-procentowy.
- f) Siarczan potasowy.
- g) Siarczyny sodowy.
- h) Oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.
- i) Bromian potasowy, roztwory 0,1N; 0,05N i 0,02N: 2,7836 g bromianu potasowego, wysuszonego uprzednio, w temperaturze 105 ± 5°C do stałej masy, umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³ i rozpuścić w wodzie, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Miano roztworu nastawić na antymon (99,99%).

Można przyjąć miano teoretyczne: 6,088 mg antymonu na 1 cm³. Roztwór 0,05N i 0,02N przygotować przez rozcieńczenie 0,1N roztworu odpowiednią ilością wody.

2.3.3. Wykonanie oznaczania

a) Odpady klasy 03.01.5. Odważyć 0,5 ÷ 1 g próbki do kolby stożkowej pojemności 500 cm³. Dodać 15 cm³ kwasu siarkowego (1,83) i 2 ÷ 3 g siarczanu potasowe-

go i ogrzewać aż do zupełnego rozłożenia próbki, co poznaje się po zbieleniu osadu i zniknięciu ciemnych cząstek. Roztwór ochłodzić, dodać 10 cm³ wody, 75 cm³ kwasu solnego (1,18) i 1 g siarczyny sodowego. Roztwór odparować do około 1/3 pierwotnej objętości, w celu usunięcia arsenu. Po ochłodzeniu rozcieńczyć wodą do objętości około 300 cm³, ogrzać do temperatury 80 ÷ 90°C i miareczkować 0,1N roztworem bromianu potasowego w obecności 2 ÷ 3 kropli roztworu oranżu metylowego jako wskaźnika. Koniec miareczkowania poznaje się po odbarwieniu roztworu.

b) Odpady klasy 07.02.1; 07.01.2 i 07.02.2. Odważyć 0,5 ÷ 2 g próbki do tygla niklowego, zmieszać z 6 ÷ 8 g nadtlutku sodowego, 2 g wodorotlenku sodowego i przykryć jeszcze 2 g wodorotlenku sodowego. Tygiel wraz z zawartością ogrzewać na słabym płomieniu palnika w celu usunięcia wilgoci w ciągu paru minut. Z uwagi na szybki przebieg reakcji ogrzewać nad małym płomieniem palnika dmuchawkowego, trzymając tygiel szczypcami i wolno kręcąc nim nad skrajem płomienia do całkowitego roztopienia zawartości, starając się aby płynna masa objęła również cząsteczki przywarte do ściany tygla. Pod koniec stapiania podwyższyć temperaturę płomienia do uzyskania jasnoczerwonego zabarwienia stopu. W przypadku stapiania próbki w piecu muflowym początkowo próbkę suszyć na brzegu rozgrzanej muflki pieca, a następnie po zamknięciu pieca stapiać próbkę w czasie 5 min w temperaturze 750 ÷ 800°C. Stopioną próbkę w tyglu odstawić na metalową płytę do ostygnięcia do temperatury od 50 ÷ 60°C. Umieścić tygiel ze stopioną masą w położeniu poziomym, w zlewce pojemności 400 ÷ 600 cm³, do której uprzednio wlewo około 100 cm³ gorącej wody. Po zakończeniu burzliwej reakcji i całkowitym wyługowaniu stopu, tygiel wyjąć i dokładnie wypłukać gorącym roztworem kwasu solnego (1+1) i gorącą wodą. Do roztworu dodać kwasu solnego (1,18) do całkowitego zobojętnienia i 25 cm³ nadmiaru. Roztwór ogrzać do całkowitego rozpuszczenia się osadu. W przypadku niecałkowitego rozpuszczenia się stopu dodać jeszcze kilka centymetrów sześciennych kwasu solnego (1,18) i dalej ogrzewać do wyklarowania się roztworu. Roztwór przenieść do kolby stożkowej pojemności 750 cm³, przemycając zlewkę wodą, ogrzać do temperatury 60 ÷ 80°C i wysycić siarkowodorem. Po opadnięciu osadu odsączyć siarczki metali przez twardy sączek i przemyć 3 ÷ 4 razy wodą siarkowodorową. Osad z sączka spłukać do tej samej kolby, w której przeprowadzono strącanie, małą ilością gorącej wody i dodać 30 cm³ 20-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego i ługować w temperaturze bliskiej wrzenia w ciągu 0,5 h. Pozostały osad odsączyć przez ten sam sączek, przemyć 2 — 3 razy gorącym 2-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego, zbierając przesącz do kolby stożkowej pojemności 750 cm³. Do roztworu dodać 40 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1), 2 — 3 krople kwasu azotowego (1,4) i odparować aż do wyklarowania się roztworu. Do ochłodzonej pozostałości dodać 100 ÷ 150 cm³ wody, 50 cm³ kwasu solnego (1,18) i 2 g siar-

czynu sodowego. Roztwór odparować do $\frac{1}{3}$ pierwotnej objętości, rozcieńczyć wodą do objętości $200 \div 300 \text{ cm}^3$ i ogrzać roztwór do temperatury $80 \div 90^\circ\text{C}$. Miareczkować roztwór przy zawartości antymonu:

od 0,2 do 2,0% — 0,02N,
powyżej 2,0 do 10,0% — 0,05N,
powyżej 10,0% — 0,1N.

roztworem bromianu potasowego w obecności $2 \div 3$ kropli roztworu oranżu metylowego jako wskaźnika. Koniec miareczkowania poznaje się po odbarwieniu roztworu.

2.3.4. Obliczanie wyników. Zawartość antymonu (X_5) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 100 \quad (6)$$

w którym:

V — objętość roztworu bromianu potasowego zużyta do miareczkowania, cm^3 ,

K — miano roztworu bromianu potasowego wyrażone w gramach antymonu na 1 cm^3 ,

a — odważka próbki, g.

2.3.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości antymonu:

od 0,2 do 1,0% — 0,03%,
powyżej 1,0 do 5,0% — 0,06%,
powyżej 5,0 do 10,0% — 0,10%,
powyżej 10,0 do 30,0% — 0,15%,
powyżej 30,0% — 0,25%.

2.4. Oznaczanie zawartości ołowiu

2.4.1. Metoda miareczkowa dla odpadów grup 03.01 i 07.01 do 07.03 z wyjątkiem klas 03.01.2 i 03.01.3.

2.4.1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasu solnego i azotowego, wydzielenie ołowiu w postaci siarczanu, rozpuszczenie siarczanu ołowiawego w octanie amonowym i miareczkowanie kompleksonem III wobec oranżu ksylenolowego przy pH $5.5 \div 6.5$.

2.4.1.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,18).
- Kwas azotowy (1,4) i roztwór 1+1.
- Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1 i 2-procentowy.
- Mieszanina kwasów: 3 części kwasu solnego (1,18) i 1 część kwasu azotowego (1,4).
- Kwas winowy, roztwór 5-procentowy.
- Kwas octowy lodowaty (1,05).
- Octan amonowy, roztwory 10-procentowy i 2 procentowy. Ustalić pH roztworu na $5.5 \div 6.5$ przy użyciu papierka uniwersalnego. W razie potrzeby dodać odpowiednią ilość kwasu octowego lodowatego.
- Oranż ksylenolowy w mieszaninie z chlorkiem sodowym, w stosunku 1+200 utartym w moździerzu agatowym.
- Ołów o zawartości minimum 99,99% Pb, wióry.
- Wersenian dwusodowy dwuwodny (komplekson III), roztwór 0,05N; 18,605 g kompleksonu III umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , rozpuścić w wodzie, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Nastawianie miana: 0,1 g ołowiu umieścić w zlewce pojemności 250 cm^3 , rozpuścić w 15 cm^3 roztworu kwasu azotowego (1+1) i odparować do objętości około 2 cm^3 . Do ochłodzonej pozostałości dodać 10 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do białych par. Pozostałość ochłodzić, spłukać ścianki zlewki małą ilością wody, ponownie odparować do białych par. Pozostałość ochłodzić, dodać 100 cm^3 roztworu kwasu winowego, 5 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (1+1) i zagotować. Roztwór ochłodzić pod strumieniem zimnej wody i odstawić na okres 2 h do opadnięcia osadu. Dalej postępować wg 2.4.1.3.

Miano roztworu kompleksonu III (K_2) wyrażone w gramach ołowiu na 1 cm^3 obliczyć wg wzoru

$$K_2 = \frac{a}{V} \quad (7)$$

w którym:

a — odważka ołowiu, g,

V — objętość roztworu kompleksonu III zużyta do miareczkowania, cm^3 .

2.4.1.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć przy zawartości ołowiu:

od 5,0 do 20,0% — 1 g próbki,
powyżej 20,0% — 0,5 g próbki

i umieścić w zlewce pojemności 600 cm^3 . Dodać odpowiednio 40 lub 20 cm^3 mieszaniny do rozpuszczania. Po rozłożeniu próbki roztwór odparować prawie do sucha. Do ochłodzonej pozostałości dodać 10 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do białych par. Ochłodzić, ścianki zlewki opłukać małą ilością wody i ponownie odparować do białych par. Pozostałość po odparowaniu ochłodzić, dodać ostrożnie 100 cm^3 roztworu kwasu winowego, 5 cm^3 kwasu siarkowego (1,83) i zagotować. Roztwór ochłodzić pod strumieniem zimnej wody i pozostawić na okres 2 h. Wydzielony osad siarczanu ołowiawego odsączyć przez twardy sączek z dodatkiem miazgi sączkowej, przemyć 2 — 3 razy 2-procentowym roztworem kwasu siarkowego i 2 — 3 razy małą ilością zimnej wody. Sączek z osadem umieścić w zlewce pojemności 400 cm^3 , dodać 50 cm^3 10-procentowego roztworu octanu amonowego i gotować do rozpuszczenia siarczanu ołowiawego. Miazgę oraz ewentualny osad odsączyć przez średni sączek, kilkakrotnie przemyć gorącym 2-procentowym roztworem octanu amonowego. Miazgę i ewentualny osad odrzucić. Roztwór octanu ołowiawego w ilości od 150 do 170 cm^3 podgrzać do temperatury około 50°C , dodać szczyptę dobrze rozartego oranżu ksylenolowego w mieszaninie z chlorkiem sodowym i miareczkować roztworem kompleksonu III do zmiany barwy z fioletowo-czerwonej na czysto żółtą.

2.4.1.4. Obliczanie wyników. Zawartość ołowiu (X_6) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_6 = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 100 \quad (8)$$

w którym:

- V — objętość roztworu kompleksonu III zużyta do miareczkowania, cm^3 ,
 K — miano roztworu kompleksonu III wyrażone w gramach ołowiu na 1 cm^3 ,
 a — odważka próbki, g.

2.4.1.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości ołowiu:

- od 5,0 do 10,0% — 0,10%,
 powyżej 10,0 do 20,0% — 0,20%,
 powyżej 20,0 do 40,0% — 0,30%,
 powyżej 40,0% — 0,40%.

2.4.2. Metoda polarograficzna dla odpadów klasy 03.01.2 i 03.01.3

2.4.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasu solnego, kwasu bromowodorowego i bromu, oddzielenie przeszkadzających pierwiastków w postaci lotnych bromków, redukcja soli miedziowych do miedzi metalicznej. Polarograficzne oznaczanie ołowiu w środowisku kwaśnym.

2.4.2.2. Aparatura. Polarograf z kompletnym wyposażeniem.

2.4.2.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,18) i roztwór 3N.
- Kwas azotowy (1,4), roztwór 1+2.
- Kwas bromowodorowy (1,49).
- Brom.
- Mieszanina do rozpuszczania: 4 części kwasu solnego (1,18), 4 części kwasu bromowodorowego (1,49) i 1 część bromu. Mieszaninę przygotować przed rozpuszczaniem.

f) Żelazo zredukowane wodorem, proszek.

g) Żelatyna, roztwór 0,25-procentowy, świeżo przygotowany.

h) Wzorcowy roztwór ołowiu: 1 g ołowiu o zawartości minimum 99,99% Pb umieścić w zlewce pojemności 250 cm^3 i rozpuścić w 25 cm^3 roztworu kwasu azotowego (1+2), lekko ogrzewając. Po rozpuszczeniu zawartość zlewki odparować do objętości około 5 cm^3 , ochłodzić, dodać 15 cm^3 kwasu solnego (1,18) i odparować do sucha. Odparowywanie z 15 cm^3 kwasu solnego (1,18) przeprowadzić jeszcze dwukrotnie. Suchą pozostałość ochłodzić i rozpuścić w 50 cm^3 3N roztworu kwasu solnego. Roztwór ochłodzić, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , dopełnić 3N roztworem kwasu solnego do kreski i wymieszać. 1 cm^3 roztworu zawiera 1 mg ołowiu.

2.4.2.4. Wykonanie oznaczania. 1 g próbki umieścić w zlewce pojemności 250 cm^3 i rozpuścić w 15 cm^3 mieszaniny do rozpuszczania, lekko ogrzewając. Po rozpuszczeniu próbki roztwór odparować do objętości około 2 cm^3 , ochłodzić, dodać 5 cm^3 mieszaniny do rozpuszczenia i ponownie odparować do objętości około 2 cm^3 . Odparowywanie powtórzyć jeszcze 4 — 5 razy w celu całkowitego usunięcia cyny z roztworu. Pozostałość po odparowaniu ochłodzić, dodać 5 cm^3 kwasu solnego (1,18) i odparować prawie do sucha. Ponownie ochłodzić, dodać 50 cm^3 3N roztworu

kwasu solnego, około 1 g żelaza i ogrzewać do temperatury $70 \div 80^\circ\text{C}$, stale mieszając. Redukcję prowadzić do momentu aż wydzielający się wodór odbarwi roztwór (redukcja żelaza^{III} do żelaza^{II}) i wydzielą się miedź. Roztwór ochłodzić, przesączyć przez średni sączek, zbierając przesącz do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3 . Osad przemyć 3 — 4 razy małą ilością 3N roztworu kwasu solnego. Do kolby dodać 5 cm^3 roztworu żelatyny, dopełnić do kreski 3N roztworem kwasu solnego i wymieszać. Część roztworu przelać do naczynka polarograficznego i wykonać pomiar, rejestrując fale ołowiu w zakresie potencjałów od 0,3 do 0,6 V w odniesieniu do nasyczonej elektrody kalomelowej (NEK). Równocześnie wykonać równoległe oznaczanie, dodając do takiej samej odważki wzorcowy roztwór ołowiu w takiej ilości, aby wysokość fali odpowiadająca dodanej objętości roztworu znajdowała się w zakresie $0,8 \div 1,2$ wysokości fali badanej próbki.

2.4.2.5. Obliczanie wyników. Zawartość ołowiu (X_7) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_7 = \frac{h \cdot b}{(H - h) \cdot a} \cdot 100$$

w którym:

- h — wysokość fali badanego roztworu, mm,
 H — wysokość fali badanego roztworu z dodatkiem wzorcowego roztworu ołowiu, mm,
 b — zawartość ołowiu w dodanej objętości roztworu wzorcowego, g,
 a — odważka próbki, g.

2.4.2.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości ołowiu:

- od 0,2 do 0,5% — 0,04%,
 powyżej 0,5 do 1,0% — 0,06%,
 powyżej 1,0 do 1,5% — 0,08%.

2.5. Oznaczanie zawartości niklu w odpadach grup 02.01 do 02.05

2.5.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasu solnego i azotowego, usunięcie części nierozpuszczalnych i miedzi, wydzielenie niklu roztworem dwumetylogliksymu w postaci krystalicznego osadu dwumetylogliksynianu niklawego.

2.5.2. Aparatura. Urządzenie do elektrolizy z parą elektrod platynowych.

2.5.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,18).
- Kwas azotowy (1,4), roztwór 1+1.
- Mieszanina kwasów: 3 części kwasu solnego (1,18); 1 część kwasu azotowego (1,4).
- Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+1 i 2+98.
- Kwas winowy, krystaliczny.
- Fluorek sodowy lub amonowy.
- Węglan sodowy, roztwór nasycony na zimno.
- Octan sodowy.
- Mocznik lub siarczan hydrazyny, roztwór 5-procentowy.
- Dwumetylogliksym, roztwór 1-procentowy w alkoholu etylowym.

2.5.4. Wykonanie oznaczania. Odważyć przy zawartości miedzi

- od 1 do 5% — 5 g próbki,
- powyżej 5 do 20% — 2 g próbki,
- powyżej 20% — 1 g próbki

i umieścić w zlewce pojemności 400 cm³. Dodać odpowiednio 30; 20 lub 10 cm³ mieszaniny kwasów i rozpuścić lekko podgrzewając. Roztwór odparować do objętości 2 ÷ 5 cm³. W przypadku niecałkowitego rozpuszczenia się próbki (ciemna pozostałość), dodać 2 ÷ 3 g fluorku sodowego lub amonowego, 10 cm³ kwasu azotowego (1,4) i powtórnie ogrzewać w ciągu 5 ÷ 10 min. Do ochłodzonego roztworu dodać 20 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do wydzielania się białych par. Ochłodzić, dodać ostrożnie 10 cm³ wody i ponownie odparować do białych par. Do ochłodzonej pozostałości dodać 100 cm³ wody, ogrzać do wrzenia, oziębic i przenieść roztwór do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Część roztworu odsączyć przez twardy sączek do suchej zlewki. Część roztworu, zawierającą nie więcej niż 100 mg niklu, przenieść do zlewki pojemności 400 cm³, dodać 10 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+1), rozcieńczyć wodą do objętości 150 cm³ i poddać elektrolizie przepuszczając prąd o natężeniu 1,5 ÷ 2 A i napięciu 2 ÷ 3 V, przy ciągłym mieszaniu roztworu,

Roztwór, z którego usunięto miedź elektrolitycznie, zubożnić roztworem węglanu sodowego do pojawienia się trwałego zmętnienia i rozpuścić w kilku kroplach kwasu solnego (1,18). Dodać 2 ÷ 3 g kwasu winowego, ogrzać do temperatury 70 ÷ 80°C i mieszając dodać ostrożnie 20 ÷ 30 cm³ roztworu dwumetylogliksymu oraz 5 g octanu sodowego. Roztwór ogrzewać przez 30 ÷ 40 min na łaźni wodnej i odsączyć wydzielony osad przez zważony tygiel szklany G3 lub G4 z porowatym dnem. Osad przemyć wodą i suszyć w temperaturze 120°C do stałej masy. Po ostudzeniu w eksykatorze zważyć.

2.5.5. Obliczanie wyników. Zawartość niklu (X_s) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_s = \frac{b \cdot 0,2032}{a} \cdot 100 \quad (10)$$

w którym:

- b — masa osadu dwumetylogliksynianu niklowego, g,
- 0,2032 — zawartość niklu w 1 g dwumetylogliksynianu niklowego,
- a — odważka próby odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g.

2.5.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości niklu:

- od 1 do 5% — 0,10%,
- powyżej 5 do 10% — 0,15%,
- powyżej 10 do 20% — 0,20%,
- powyżej 20 do 40% — 0,25%,
- powyżej 40 do 60% — 0,30%,

- powyżej 60 do 80% — 0,40%,
- powyżej 80% — 0,50%.

2.6. Oznaczanie zawartości cynku

2.6.1. Metoda polarograficzna dla odpadów klasy 02.02.1

2.6.1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w mieszaninie kwasu solnego i azotowego, oddzielenie części nierozpuszczalnych, odparowanie przesącza do sucha i rozpuszczenie pozostałości w kwasie solnym. Oddzielenie cynku na anionie Anex L (lub amberlicie IRA 400) i polarograficzne oznaczanie cynku w roztworze amoniakalnym.

2.6.1.2. Aparatura. Polarograf z pełnym wyposażeniem i kolumny wypełnione anionitem Anex L lub amberlitem IRA 400.

2.6.1.3. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18) i roztwór 2N.
- b) Kwas azotowy (1,4).
- c) Mieszanina kwasów: 3 części kwasu solnego (1,18) i 1 część kwasu azotowego (1,4).
- d) Kwas siarkowy (1,83), roztwory 1+1 i 2+98.
- e) Amoniak (0,91).
- f) Chlorek amonowy, stały.
- g) Siarczyny sodowy, krystaliczny.
- h) Dwumetylogliksym, roztwór 1-procentowy w alkoholu etylowym.
- i) Żelatyna, roztwór 0,5-procentowy, świeżo przygotowany.
- j) Roztwór podstawowy: 53 g chlorku amonowego i 25 g siarczyny sodowego rozpuścić w 500 cm³ wody, dodać 50 cm³ roztworu żelatyny, 80 cm³ amoniaku i rozcieńczyć wodą do objętości 1000 cm³.
- k) Wzorcowy roztwór cynku: 0,5 g cynku o zawartości minimum 99,99% Zn umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, rozpuścić w 30 cm³ kwasu solnego (1,18), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.
- 1 cm³ roztworu zawiera 0,5 mg cynku.

2.6.1.4. Wykonanie oznaczania. Odważyć 1 g próbki do zlewki pojemności 250 cm³ dodać 10 cm³ mieszaniny kwasów i rozpuścić, ogrzewając, a następnie odparować do sucha. Do ochłodzonej pozostałości dodać 5 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do ukazania się białych par. Do ochłodzonej pozostałości dodać 5 cm³ wody, ogrzać do wrzenia, ponownie ochłodzić i odsączyć osad przez twardy sączek, przemywając go 4 — 5 razy roztworem kwasu siarkowego (2+98). Przesącz odparować do sucha unikając przegrzania. Suchą pozostałość rozpuścić w 150 cm³ 2N roztworu kwasu solnego. Roztwór wprowadzić na kolumnę wypełnioną anionitem Anex L (lub amberlitem IRA 400), uprzednio zregenerowanym 200 cm³ 2N roztworu kwasu solnego i zalanego tym kwasem. Roztwór analizowany przepuszczać z szybkością 1,5 ÷ 2 cm³/min, uważając przy tym, aby przez cały czas anionit był zanurzony w roztworze. Następnie przemyć kolumnę 2N roztworem kwasu solnego z szybkością wypływu 1,5 ÷ 2 cm³/min aż do całkowitego wymycia niklu (próba z dwumetylogliksymem). Po odmyciu niklu wymyć

cynk 250 cm³ wody z szybkością wypływu 1,5 ÷ 2 cm³/min. Roztwór odparować do objętości około 2 cm³, ochłodzić, rozcieńczyć roztworem podstawowym i przenieść w zależności od zawartości cynku do kolb pomiarowych:

- od 0,01 do 0,1% — pojemności 25 cm³,
- powyżej 0,1 do 0,5% — pojemności 50 cm³,
- powyżej 0,5 do 1,0% — pojemności 100 cm³,

dopełnić roztworem podstawowym do kreski i wymieszać. Po upływie 10 min część roztworu przelać do naczynka polarograficznego i przeprowadzić pomiar rejestrując fale cynku w zakresie potencjałów od 1 do 1,5 V w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Równocześnie wykonać równoległe oznaczanie, dodając do takiej samej odważki wzorcowy roztwór cynku w takiej ilości, aby wysokość fali odpowiadająca dodanej objętości roztworu znajdowała się w zakresie 0,8 ÷ 1,2 wysokości fali badanej próbki.

2.6.1.5. Obliczanie wyników. Zawartość cynku (X_9) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_9 = \frac{h \cdot b}{(H-h) \cdot a} \cdot 100 \quad (11)$$

w którym:

- h — wysokość fali badanego roztworu, mm,
- H — wysokość fali badanego roztworu z dodatkiem wzorcowego roztworu cynku, mm,
- b — zawartość cynku w dodanej objętości roztworu wzorcowego, g,
- a — odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g.

2.6.1.6. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać — przy zawartości cynku:

- od 0,01 do 0,05% — 0,005%,
- powyżej 0,05 do 0,10% — 0,010%,
- powyżej 0,10 do 0,50% — 0,020%,
- powyżej 0,50 do 1,50% — 0,040%.

2.6.2. Metoda miareczkowa kompleksometryczna dla odpadów grup 06.01 i 06.02

2.6.2.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbek w kwasach, oddzielenie pierwiastków przeszkadzających, maskowanie miedzi tiosiarczanem i miareczkowanie cynku roztworem wersenianu sodowego przy pH = 5,5 wobec oranżu ksylenolowego.

2.6.2.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny (1,18), roztwór 1+1.
- b) Kwas azotowy (1,40).
- c) Kwas siarkowy (1,83) i roztwór 2-procentowy.
- d) Amoniak (0,91).
- e) Nadtlenek wodoru, roztwór 30-procentowy.
- f) Chlorek amonowy.
- g) Fluorek sodowy.
- h) Tiosiarczan sodowy.
- i) Oranż ksylenolowy (mieszanina z chlorkiem sodowym w stosunku 1 : 200).
- j) Roztwór buforowy: 136 g octanu sodowego rozpuścić w 150 cm³ wody i rozcieńczyć wodą do 1000 cm³.
- k) Cynk o zawartości minimum 99,99% Zn.

l) Wersenian dwusodowy, dwuwodny roztwór 0,1M: 37,210 g wersenianu umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³ rozpuścić w wodzie, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Nastawianie miana: 0,1 g cynku umieścić w kolbie stożkowej pojemności 500 cm³, rozpuścić w 5 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1), dodać 200 cm³ wody, 20 cm³ roztworu buforowego i miareczkować wobec oranżu ksylenolowego do zmiany barwy z czerwono-fioletowej na czysto żółtą. Miano kompleksonu III (K_3) wyrażone w gramach na 1 cm³ obliczyć wg wzoru

$$K_3 = \frac{a}{V} \quad (12)$$

w którym:

- a — odważka cynku, g,
- V — objętość roztworu wersenianu zużyta do miareczkowania wzorcowego roztworu cynku, cm³.

2.6.2.3. Wykonanie oznaczania. 10 g próbki umieścić w kolbie stożkowej pojemności 500 cm³, zwilżyć wodą, rozpuścić w 100 cm³ kwasu azotowego i gotować do odpędzenia tlenków azotu. Roztwór po ochłodzeniu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. W zależności od zawartości cynku w próbce badanej odmierzyć pipetą do zlewki pojemności 400 cm³:

przy zawartości powyżej 50,0% — 25 cm³ roztworu,
 przy zawartości poniżej 50,0% — 50 cm³ roztworu i odparować roztwór do sucha. Do pozostałości dodać 5 cm³ kwasu siarkowego (1,83), odparować do odpędzenia białych par, ponownie dodać 5 cm³ kwasu siarkowego, 150 cm³ wody i zagotować. Po ochłodzeniu wydzielony osad siarczanu ołowiawego odsączyć przez twardy sączek z dodatkiem miazgi sączkowej. Osad na sączku przemyć 2 — 3 razy 2-procentowym roztworem kwasu siarkowego oraz dwa razy małą ilością zimnej wody, zbierając przesącz do zlewki pojemności 600 cm³. Przesącz zagotować, dodać 1 cm³ roztworu nadtlenu wodoru, 2 g chlorku amonowego i wytrącić dwukrotnie amoniakiem wodorotlenki. Po opadnięciu osad wodorotlenków odsączyć przez miękki sączek do kolby stożkowej pojemności 500 cm³, przemyć kilkakrotnie gorącą wodą z dodatkiem chlorku amonowego i amoniaku. Z przesączu wygotować amoniak. Po ochłodzeniu zakwasić roztwór kilkoma kroplami kwasu solnego (1,18), dodać około 0,5 g tiosiarczanu sodowego do odbarwienia roztworu, około 0,3 g fluorku sodowego, 10 cm³ roztworu buforowego, szczyptę oranżu ksylenolowego i miareczkować roztworem wersenianu do zmiany barwy z czerwono-fioletowej na czysto żółtą.

2.6.2.4. Obliczanie wyników. Zawartość cynku (X_{10}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{10} = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 100 \quad (13)$$

w którym:

- V — objętość roztworu wersenianu zużyta do miareczkowania, cm³,

K — miano roztworu wersenianu wyrażone w gramach cynku na 1 cm^3 roztworu,
 a — odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g.

2.6.2.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości cynku:

od 5,0 do 10,0% — 0,20%,
 powyżej 10,0 do 25,0% — 0,30%,
 powyżej 25,0 do 50,0% — 0,50%,
 powyżej 50,0% — 0,70%.

2.6.3. Metoda miareczkowa Galettiego dla odpadów grup 06.01 i 06.02 (zastępcza)

2.6.3.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasach, odzielenie pierwiastków przeszkadzających i miareczkowanie cynku roztworem żelazocyjanku potasowego wobec wskaźnika molibdenianu amonowego.

2.6.3.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,18) i roztwór 1+1.
- Kwas azotowy (1,4).
- Kwas siarkowy (1,83) i roztwór 1+1.
- Amoniak (0,91).
- Nadsiarczan amonowy.
- Molibdenian amonowy, roztwór 1-procentowy.
- Ołów o zawartości minimum 99,99%, wióry.
- Cynk o zawartości minimum 99,995%, wióry.
- Żelazocyjanek potasowy, roztwór mianowany: 31 g żelazocyjanku potasowego rozpuścić w wodzie, przelać do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór pozostawić przez $8 \div 10$ dni i przed użyciem przesączyć.

Nastawianie miana: Odważkę cynku w ilości odpowiadającej zawartości cynku w próbce badanej umieścić w kolbie stożkowej pojemności 1000 cm^3 , rozpuścić w roztworze zawierającym 20 cm^3 wody, 20 cm^3 kwasu solnego (1,18) i 5 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (1+1).

Po rozpuszczeniu roztwór zubożyć amoniakiem wobec papierka lakmusowego, dodać 10 cm^3 kwasu solnego (1,18), rozcieńczyć wodą do 450 cm^3 , zagotować i miareczkować na gorąco roztworem żelazocyjanku potasowego, energicznie mieszając roztwór podczas miareczkowania.

Koniec miareczkowania ustalić sposobem kropłowym: kroplę miareczkowanego roztworu wpuścić za pomocą szklanej pałeczki do kropli roztworu molibdenianu amonowego umieszczonej we wgłębieniu porcelanowej płytki. Miareczkowanie zakończyć wtedy, gdy kropla miareczkowanego roztworu zabarwi się na kolor jasnożółty z kroplą roztworu molibdenianu amonowego.

Miano żelazocyjanku potasowego (K_4) w gramach cynku na 1 cm^3 obliczyć wg wzoru

$$K_4 = \frac{a}{V} \quad (14)$$

w którym:

a — odważka cynku, g,

V — objętość roztworu żelazocyjanku potasowego zużyta do miareczkowania wzorcowego roztworu cynku, cm^3 .

2.6.3.3. Wykonanie oznaczania. 10 g próbki umieścić w kolbie stożkowej pojemności 500 cm^3 , zwilżyć wodą i rozpuścić w 100 cm^3 kwasu azotowego. Roztwór po ochłodzeniu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3 , dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

W zależności od zawartości cynku w próbce odmierzyć pipetą do zlewki pojemności 400 cm^3 :

przy zawartości powyżej 50,0% — 25 cm^3 roztworu,

przy zawartości do 50,0% — 50 cm^3 roztworu

i odparować na łaźni parowej do sucha. Do suchej pozostałości dodać 10 cm^3 kwasu siarkowego (1,83) i ponownie odparować do sucha. Po ochłodzeniu dodać 20 cm^3 roztworu kwasu solnego (1+1) i gotować do całkowitego rozpuszczenia się osadu. Następnie dodać 100 cm^3 wody, 40 cm^3 amoniaku, $0,2 \div 3\text{ g}$ nadsiarczanu amonowego (zależnie od zawartości manganu w próbce badanej) i gotować 15 min. Wydzielony osad wodorotlenków odsączyć, zbierając przesącz do kolby stożkowej pojemności 1000 cm^3 , a sączek z osadem przemyć gorącą wodą. Rozpuścić osad na sączku w 10 cm^3 roztworu kwasu solnego (1+1) do zlewki, w której przeprowadzono strącanie, ponownie wytrącić amoniakiem wodorotlenki. Osad odsączyć przez ten sam sączek i przemyć gorącą wodą, a przesącz zbierać do tej samej kolby. Przy zawartości żelaza powyżej 5% powtórzyć rozpuszczenie osadu i wytrącanie wodorotlenków.

Do połączonych przesączów w kolbie stożkowej dodać kilka wiórek ołowiu, gotować do zaniku zapachu amoniaku, zubożyć roztworem kwasu solnego (1+1) wobec papierka lakmusowego, dodać 10 cm^3 kwasu solnego (1,18) i rozcieńczyć wodą do objętości 500 cm^3 . Roztwór zagotować i miareczkować mianowanym roztworem żelazocyjanku potasowego w sposób podany w 2.6.3.2i).

2.6.3.4. Obliczanie wyników. Zawartość cynku (X_{11}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{11} = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 100 \quad (15)$$

w którym:

V — objętość roztworu żelazocyjanku potasowego zużyta do miareczkowania, cm^3 ,

K — miano roztworu żelazocyjanku potasowego wyrażone w gramach cynku na 1 cm^3 roztworu,

a — odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g.

2.6.3.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości cynku:

od 5,0 do 10,0% — 0,20%,
 powyżej 10,0 do 25,0% — 0,30%,
 powyżej 25,0 do 50,0% — 0,50%,
 powyżej 50,0% — 0,70%.

2.7. Oznaczanie zawartości magnezu w odpadach grupy 05.01

2.7.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w kwasie solnym, oddzielenie i zamaskowanie pierwiastków przeszkadzających i miareczkowanie magnezu w środowisku amoniakalnym o $\text{pH} = 10$ za pomocą roztworu kompleksonu III w obecności czerni eriochromowej T jako wskaźnika.

2.7.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (1,18), roztwór 1+1.
- Kwas siarkowy (1,83), roztwór 1+4.
- Amoniak (0,91).
- Chlorek sodowy.
- Chlorowodorek trójetanoloaminy, roztwór 10-procentowy.
- Tioacetamid, roztwory 5- i 0,1-procentowy.
- Czerwień metylowa, roztwór 0,5-procentowy w alkoholu etylowym.
- Czerń eriochromowa T, mieszanina z chlorkiem sodowym w stosunku 1 : 100, dokładnie roztarta w moździerzu agatowym.

i) Wzorcowy roztwór magnezu: 0,1 g magnezu o zawartości minimum 99,9% Mg umieścić w zlewce pojemności 400 cm³, rozpuścić w 100 cm³ roztworu kwasu siarkowego (1+1), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu zawiera 0,01 mg Mg.

j) Wersenian dwusodowy dwuwodny (komplekson III), roztwór mianowany: 153 g kompleksonu III rozpuścić w wodzie, w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Miano roztworu sprawdzić za pomocą wzorcowego roztworu magnezu.

Nastawienia miana: 20 cm³ wzorcowego roztworu magnezu przenieść do kolby stożkowej pojemności 300 cm³, dodać 40 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1) i zobojętnić amoniakiem wobec papierka uniwersalnego. Roztwór rozcieńczyć do objętości 250 cm³, dodać 10 cm³ amoniaku, podgrzać do temperatury 60 ÷ 70°C, dodać 0,5 g czerni eriochromowej T i miareczkować roztworem kompleksonu III do zmiany barwy wskaźnika z czerwonej na niebieską.

Miano kompleksonu III (K_5) wyrażone w gramach magnezu na 1 cm³ obliczyć wg wzoru

$$K_5 = \frac{0,2}{V} \quad (16)$$

w którym:

- 0,2 — zawartość magnezu w części roztworu wzorcowego pobranego do nastawiania miana kompleksonu III, g,
- V — objętość roztworu kompleksonu III zużyta do miareczkowania wzorcowego roztworu magnezu, cm³.

2.7.3. Wykonanie oznaczania. 5 g próbki umieścić w zlewce pojemności 400 cm³ i rozpuścić w 100 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1). Po ochłodzeniu zawartość zlewki przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. W za-

leżności od zawartości magnezu odmierzyć pipetą do zlewki pojemności 400 cm³:

przy zawartości powyżej 50,0% — 25 cm³ roztworu,
przy zawartości do 50,0% — 50 cm³ roztworu
dodać 2 ÷ 3 kropli czerwieni metylowej, zobojętnić amoniakiem do zmiany barwy wskaźnika, dodać 5 ÷ 10 cm³ 5-procentowego roztworu tioacetamidu, gotować przez 2 ÷ 3 min i pozostawić przez 5 min w temperaturze około 80°C. Wydzielony osad odsączyć przez jakościowy sączek, zbierając przesącz do kolby stożkowej pojemności 300 cm³. Osad przemyć 3 — 4 razy gorącym 0,1-procentowym roztworem tioacetamidu. Do przesączu dodać 5 cm³ amoniaku, 5 cm³ chlorowodoru trójetanoloaminy, podgrzać do temperatury 60 ÷ 70°C, dodać 0,5 g czerni eriochromowej T i miareczkować roztworem kompleksonu III do zmiany barwy wskaźnika z czerwonej na niebieską.

2.7.4. Obliczanie wyników. Zawartość magnezu (X_{12}) obliczyć, w procentach wg wzoru

$$X_{12} = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 100 \quad (17)$$

w którym:

- V — objętość roztworu kompleksonu III zużyta do miareczkowania, cm³,
- K — miano roztworu kompleksonu III wyrażone w gramach magnezu na 1 cm³,
- a — odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g.

2.7.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości magnezu:

- od 15,0 do 25,0% — 0,20%,
- powyżej 25,0 do 50,0% — 0,50%,
- powyżej 50,0 do 75,0% — 0,80%,
- powyżej 75,0% — 1,00%.

2.8. Oznaczanie zawartości glinu

2.8.1. Metoda kompleksometryczna dla odpadów klas 04.01.1 do 04.01.4

2.8.1.1. Zasada oznaczania. Rozpuszczenie próbki w wodorotlenku sodowym, związanie glinu w kompleks nadmiarem kompleksonu III i odmiareczkowanie nadmiaru kompleksonu roztworem octanu cynkowego. Rozłożenie kompleksonu glinowego fluorkiem sodowym i miareczkowanie wydzielonego wolnego kompleksonu III mianowanym roztworem octanu cynkowego.

2.8.1.2. Odczynniki i roztwory

- Kwa solny (1,18) i roztwór 1+1.
- Kwas octowy lodowaty (1,05).
- Amoniak (0,91).
- Wodorotlenek sodowy, roztwór 20-procentowy.
- Octan amonowy.
- Fluorek sodowy, roztwór nasycony.
- Żelazocyjanek potasowy, roztwór 1-procentowy.
- Żelazicyjanek potasowy, roztwór 1-procentowy.
- Wersenian dwusodowy dwuwodny (komplekson III).
- Fenoloftaleina, roztwór 1-procentowy w alkoholu etylowym.

k) Benzydyna, roztwór 1-procentowy w kwasie octowym lodowatym.

l) Roztwór buforowy. 500 g octanu amonowego rozpuścić w 500 cm³ wody, dodać 20 cm³ kwasu octowego lodowatego, rozcieńczyć wodą do 1000 cm³ i wymieszać.

ł) Wskaźnik redoks: 20 cm³ roztworu żelazicyjanku potasowego zmieszać z 5 cm³ roztworu żelazocyjanku potasowego i rozcieńczyć wodą do 100 cm³. Przyrządzać przed każdym oznaczaniem.

m) Roztwór wzorcowy glinu: 1 g aluminium o zawartości minimum 99,99% Al umieścić w zlewce pojemności 200 cm³, rozpuścić w 20 cm³ kwasu solnego (1,18), przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu zawiera 1 mg glinu.

n) Octan cynkowy dwuwodny, roztwór mianowany: 12 g octanu cynkowego umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³ i rozpuścić w wodzie z dodatkiem kilku kropli kwasu octowego lodowatego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Miano roztworu nastawić za pomocą wzorcowego roztworu glinu.

Nastawienie miana: 50 cm³ wzorcowego roztworu glinu przenieść do kolby stożkowej pojemności 750 cm³, rozcieńczyć wodą do objętości 200 cm³, dodać 10 kropli roztworu fenoloftaleiny, 1 g kompleksonu III i silnie wytrząsać. Odstawić roztwór na okres 10 min, podgrzać do temperatury około 40°C, dodać amoniaku do różowego zabarwienia, roztworu kwasu solnego (1+1) do zaniku czerwonego zabarwienia i 25 cm³ buforu octanowego. Roztwór gotować przez 3 min, ochłodzić i ustalić pH 6,5 ± 0,5 za pomocą roztworu kwasu solnego (1+1) lub amoniakiem wobec papierka uniwersalnego. Dodać 10 kropli wskaźnika redoks, 10 kropli roztworu benzydyny i odmiareczkować nadmiar kompleksonu III roztworem octanu cynkowego do zmiany barwy w niebiesko-zieloną. Następnie dodać 30 cm³ roztworu fluorku sodowego, zagotować utrzymując w temperaturze wrzenia około 3 min, ochłodzić i miareczkować uwolniony komplekson III roztworem octanu cynkowego wobec tych samych wskaźników do zmiany barwy w niebieskozieloną.

Miano roztworu octanu cynkowego (K_6) wyrażone w gramach glinu na 1 cm³ obliczyć wg wzoru

$$K_6 = \frac{0,05}{V} \quad (18)$$

w którym:

0,05 — zawartość glinu w części roztworu wzorcowego pobranej do nastawienia miana octanu cynkowego, g,

V — objętość roztworu octanu cynkowego zużyta do miareczkowania kompleksonu III, uwolnionego z kompleksonianu glinu pod działaniem fluorku sodowego, cm³.

2.8.1.3. Wykonanie oznaczania: 1 g próbki umieścić w zlewce pojemności 250 cm³, rozpuścić w 20 cm³ roztworu wodorotlenku sodowego, najpierw na zimno, a po ustaniu burzliwej reakcji podgrzać. Roztwór wraz

z osadem przenieść do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³, dopełnić wodą do kreski, wymieszać i pozostawić do opadnięcia osadu.

Z górnej warstwy klarownego roztworu pobrać 50 cm³ roztworu do kolby stożkowej pojemności 750 cm³. Roztwór w kolbie rozcieńczyć wodą do objętości 200 cm³, dodać 10 kropli roztworu fenoloftaleiny, roztworu kwasu solnego (1,18) aż do odbarwienia i silnie wstrząsać. Roztwór odstawić na okres 10 min i postępować dalej wg 2.8.1.2 n).

2.8.1.4. Obliczanie wyników. Zawartość glinu (X_{13}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{13} = \frac{V \cdot K}{a} \cdot 100 \quad (19)$$

w którym:

V — objętość roztworu octanu cynkowego zużyta do miareczkowania kompleksonu III, uwolnionego z kompleksonianu glinu pod działaniem fluorku sodowego, cm³,

K — miano roztworu octanu cynkowego wyrażone w gramach glinu na 1 cm³ roztworu,

a — odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g.

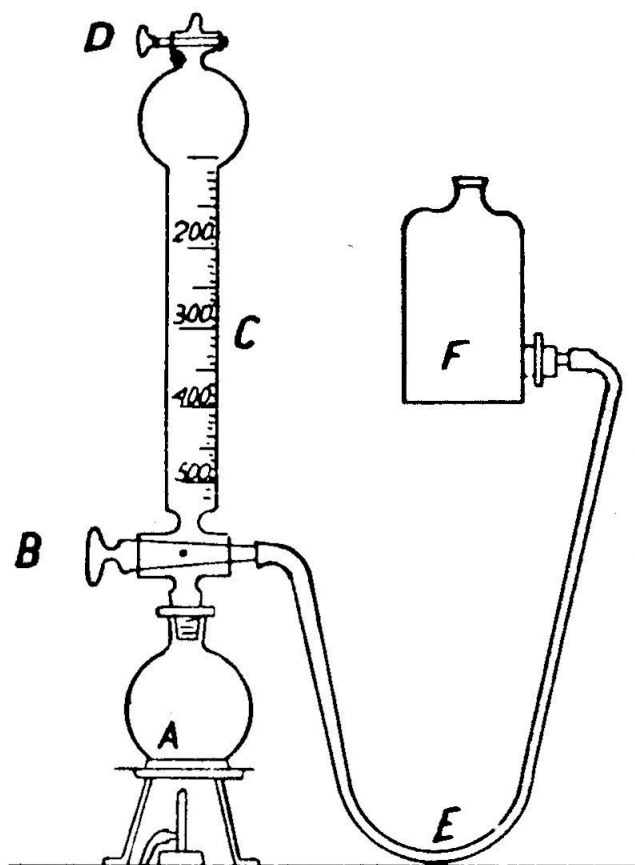
2.8.1.5. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 10%.

2.8.2. Metoda gazomiernicza dla odpadów klasy 14.01.5

2.8.2.1. Zasada oznaczania. Działanie roztworu kwasu solnego na próbkę i pomiar objętości wydzielonego wodoru, zależnej od zawartości metalicznego glinu.

2.8.2.2. Aparatura i przyrządy

a) Aparat do oznaczania aluminium



Schemat aparatu: A — kolba okrągła pojemności 500 cm³ ze szlifem, B — kurek trójdrożny, C — biureta pomiarowa pojemności 500 cm³, z podziałką co 2 cm³ w zwężonej części w zakresie od 200 do 500 cm³, wycechowaną w temperaturze 16 lub 20°C i 760 mm Hg, D — kurek jednodrożny, E — wąż gumowy, F — naczynie poziome o pojemności 750 cm³.

- b) Trójnóg żelazny.
- c) Siatka azbestowa.
- d) Palnik Bunsena.
- e) Termometr.
- f) Barometr.

2.8.2.3. Odczynniki

Kwas solny (1,18), roztwór 1+1.

2.8.2.4. Wykonanie oznaczania. Odważyć próbkę w zależności od zawartości metalicznego glinu:

do 15,0% — 2 g,

powyżej 15,0% — 1 g

i umieścić w kolbie okrągłej ze szlifem napełnionej do szyjki wodą. Na kolbę nałożyć biuretę pomiarową z kurkiem trójdrożnym na dole i jednodrożnym na górze. Biuretę połączyć poprzez wąż gumowy z naczyniem poziomującym i napełnić je wodą. Kurek jednodrożny i trójdrożny otworzyć. Przez podniesienie naczynia dopełnić wodą kolbę i otwór w kurku łączącym kolbę z biureta pomiarową. Kurek trójdrożny zamknąć. Wylać wodę z naczynia poziomującego oraz węża i napełnić roztworem kwasu solnego. Przez odpowiednie ustawienie kurka spowodować połączenie naczynia z biureta, po czym napełnić roztworem kwasu solnego biuretę do poziomu kurka jednodrożnego i kurek zamknąć.

Kurek trójdrożny otworzyć, w celu możliwości dopływu kwasu solnego do kolby i ogrzewać lekko roztwór w kolbie tak długo, dopóki przestanie wydzielać się wodór, po czym kurek ustawić w takim położeniu, aby oddzielić biuretę od kolby, a połączyć z naczyniem poziomującym. Po ustaleniu się temperatury gazu i doprowadzeniu jej do temperatury otoczenia, co uzyskuje się po upływie kilku godzin, zmierzyć objętość, wyrównując poziomy cieczy w biurecie i naczyniu poziomującym. Jednocześnie odnotować temperaturę otoczenia i ciśnienia barometryczne.

2.8.2.5. Obliczanie wyników. Zawartość glinu (X_{14}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{14} = \frac{V \cdot b \cdot 0,0008015}{a} \cdot 100 \quad (20)$$

w którym:

V — objętość wodoru odczytana z biurety pomiarowej, cm^3 ,

0,0008015 — ilość glinu odpowiadająca 1 cm^3 wodoru w warunkach normalnych (0°C i 760 mm Hg),

b — poprawka na ciśnienie i temperaturę, odczytana wg tablicy Z-1 lub Z-2 (wybór tablic podanych w załączeniu zależny jest od temperatury i ciśnienia, na które dany aparat został wycechowany),

a — odważka próbki, g.

2.8.2.6. Dopuszczalna różnica. Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać przy zawartości glinu:

do 10,0% — 0,5%,

powyżej 10,0 do 20,0% — 0,8%,

powyżej 20,0% — 1,0%.

2.9. Oznaczanie zawartości chloru w odpadach klasy 06.01.3

2.9.1. Zasada oznaczania. Ługowanie jonów chlorkowych roztworem kwasu azotowego, wytrącanie azotanem srebra i odmiareczkowanie nadmiaru azotanu srebra rodankiem potasowym wobec siarczanu żelazowo-amonowego.

2.9.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy (1,4), roztwór 1+2.

b) Azotan srebra, roztwór 0,1N; 16,9888 g azotanu srebra umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 , rozpuścić w wodzie, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm^3 roztworu odpowiada 0,003546 g chloru.

c) Rodanek potasowy, roztwór 0,1N: 9,7184 g rodanku potasowego umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 rozpuścić w wodzie, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

d) Siarczan żelazowo-amonowy, roztwór 5-procentowy zakwaszony 1 cm^3 kwasu azotowego (1,4).

e) Woda podwójnie destylowana.

2.9.3. Wykonanie oznaczania. 10 g próbki niesuszonej umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 500 cm^3 , dodać 100 cm^3 roztworu kwasu azotowego (1+2), pozostawić przez 2 h, wstrząsając co pewien czas roztwór. Ochłodzony roztwór uzupełnić do kreski wodą podwójnie destylowaną i odsączyć nierozpuszczalną pozostałość przez miękki suchy sącdek do suchej kolby.

Z przesączu odmierzyć do zlewki pojemności 500 cm^3 przy zawartości chloru:

do 3,0% — 200 cm^3 roztworu,

powyżej 3,0% — 100 cm^3 roztworu,

dodać z biurety azotanu srebra do wytrącenia jonów chlorkowych i 2 cm^3 w nadmiarze. Osad odsączyć przez miękki suchy sącdek, zbierając przesącz do kolby stożkowej pojemności 500 cm^3 . Osad przemyć zimną wodą podwójnie destylowaną. Do przesączu dodać 1 cm^3 roztworu siarczanu żelazowo-amonowego i nadmiar azotanu srebra, odmiareczkować roztworem rodanku amonowego do wystąpienia czerwono-brunatnego zabarwienia, nie zanikającego w przeciągu 5 min.

Równolegle z analizą próbki badanej przeprowadzić ślepą próbę.

2.9.4. Obliczanie wyników. Zawartość chloru (X_{15}) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{15} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,003546}{a} \cdot 100 \quad (21)$$

w którym:

V_1 — objętość roztworu azotanu srebra zużyta do wytrącania jonów chlorkowych, cm^3 ,

V_2 — objętość roztworu rodanku amonowego zużyta do odmiareczkowania nadmiaru azotanu srebra, cm^3 ,

0,003546 — ilość chloru odpowiadająca 1 cm^3 roztworu azotanu srebra, g,

a — odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g.

2.9.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości chloru:

od 1,0 do 3,0% — 0,20%,

powyżej 3,0 do 6,0% — 0,30.

2.10. Oznaczanie zawartości kwasu siarkowego w odpadach klasy 06.02.4 i 06.02.5

2.10.1. Zasada oznaczania. Ekstrakcja kwasu siarkowego alkoholem etylowym i miareczkowanie roztworem wodorotlenku sodowego.

2.10.2. Odczynniki i roztwory

a) Wodorotlenek sodowy, roztwór 0,1N.

b) Alkohol etylowy, 96-procentowy.

c) Oranż metylowy, roztwór 0,2-procentowy w alkoholu etylowym.

2.10.3. Wykonanie oznaczania. 5 g próbki niesuszonej umieścić w kolbie stożkowej pojemności 200 cm³ i dwukrotnie ekstrahować kwas siarkowy alkoholem etylowym porcjami po 30 cm³. Każdorazowo po dodaniu porcji alkoholu wstrząsać w ciągu 2 ÷ 3 min, odstawić do opadnięcia osadu, a płyn nad osadu zdekantować i przesączyć przez miękki sączek do kolby pomiarowej 100 cm³. Pozostały osad przemyć jeszcze porcją 30 cm³ alkoholu, odsączyć przez ten sam sączek, zbierając roztwór do tej samej kolby pomiarowej. Kolbę pomiarową dopełnić do kreski alkoholem etylowym i roztwór wymieszać. Odebrać pipetą do kolby stożkowej pojem-

ności 100 cm³ przy zawartości kwasu siarkowego:

do 3,0% — 50 cm³ roztworu,

powyżej 3,0% — 20 cm³ roztworu,

dodać 3 krople oranżu metylowego i miareczkować roztworem wodorotlenku sodowego aż do zmiany barwy z czerwonej na pomarańczową.

2.10.4. Obliczenie wyników. Zawartość kwasu siarkowego (X_{16}) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X_{16} = \frac{V \cdot 0,0049}{a} \cdot 100 \quad (22),$$

w którym:

V — objętość roztworu wodorotlenku sodowego zużyta do miareczkowania, cm³,

0,0049 — ilość kwasu siarkowego odpowiadająca 1 cm³ wodorotlenku sodowego, g,

a — odważka próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu, g.

2.10.5. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać przy zawartości kwasu siarkowego:

do 1,0% — 0,05%,

powyżej 1,0 ÷ 3,0% — 0,20%,

powyżej 3,0 ÷ 6,0% — 0,30%,

powyżej 6,0% — 0,40%.

K O N I E C

Załącznik

INFORMACJE DODATKOWE

Wydanie 7 — stan aktualny: kwiecień 1987 — uaktualniono normy związane.

Tablica Z-1. Poprawki na ciśnienie i temperaturę przy zastosowaniu biurety wycechowanej w temperaturze 20°C i ciśnieniu 760 mm Hg

Stan barometru	Temperatura, °C																	
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
722	0,957	0,953	0,948	0,944	0,939	0,935	0,930	0,924	0,920	0,914	0,910	0,904	0,899	0,893	0,888	0,882	0,877	0,871
724	0,960	0,956	0,951	0,946	0,942	0,937	0,933	0,927	0,923	0,917	0,912	0,907	0,901	0,896	0,890	0,885	0,879	0,874
726	0,963	0,958	0,954	0,949	0,944	0,940	0,935	0,930	0,925	0,920	0,915	0,909	0,904	0,898	0,893	0,887	0,882	0,876
728	0,966	0,961	0,956	0,952	0,947	0,943	0,938	0,932	0,928	0,922	0,918	0,912	0,906	0,901	0,895	0,890	0,884	0,879
730	0,968	0,964	0,959	0,954	0,950	0,945	0,941	0,935	0,931	0,925	0,920	0,915	0,909	0,904	0,898	0,892	0,887	0,882
732	0,971	0,966	0,962	0,957	0,952	0,948	0,943	0,938	0,933	0,928	0,923	0,917	0,912	0,906	0,900	0,895	0,890	0,884
734	0,974	0,969	0,965	0,960	0,955	0,951	0,946	0,940	0,936	0,930	0,926	0,920	0,914	0,909	0,903	0,897	0,892	0,887
736	0,976	0,972	0,967	0,962	0,958	0,953	0,949	0,943	0,938	0,933	0,928	0,923	0,917	0,911	0,906	0,900	0,895	0,889
738	0,979	0,974	0,970	0,965	0,960	0,956	0,951	0,946	0,941	0,936	0,931	0,925	0,919	0,914	0,908	0,903	0,897	0,892
740	0,982	0,977	0,973	0,968	0,963	0,958	0,954	0,948	0,944	0,938	0,933	0,928	0,922	0,917	0,911	0,905	0,900	0,894
742	0,985	0,980	0,975	0,971	0,966	0,961	0,957	0,951	0,946	0,941	0,936	0,930	0,925	0,919	0,913	0,908	0,903	0,897
744	0,987	0,983	0,978	0,973	0,969	0,964	0,959	0,954	0,949	0,943	0,939	0,933	0,927	0,922	0,916	0,911	0,905	0,900
746	0,990	0,985	0,981	0,976	0,971	0,967	0,962	0,956	0,952	0,946	0,941	0,936	0,930	0,924	0,919	0,913	0,908	0,902
748	0,993	0,988	0,984	0,979	0,974	0,969	0,965	0,958	0,954	0,949	0,944	0,938	0,933	0,927	0,921	0,916	0,910	0,905
750	0,995	0,991	0,986	0,981	0,977	0,972	0,967	0,961	0,957	0,951	0,947	0,941	0,935	0,930	0,924	0,918	0,913	0,907
752	0,998	0,993	0,989	0,984	0,979	0,975	0,970	0,964	0,960	0,954	0,949	0,943	0,938	0,932	0,926	0,921	0,916	0,910
754	1,001	0,996	0,992	0,987	0,982	0,977	0,973	0,967	0,962	0,957	0,952	0,946	0,940	0,935	0,929	0,923	0,918	0,912
756	1,003	0,999	0,995	0,989	0,985	0,980	0,975	0,969	0,965	0,959	0,954	0,949	0,943	0,937	0,931	0,926	0,921	0,915
758	1,006	1,001	0,997	0,992	0,987	0,983	0,978	0,972	0,968	0,962	0,957	0,951	0,946	0,940	0,934	0,929	0,924	0,917
760	1,009	1,004	1,000	0,995	0,990	0,985	0,981	0,975	0,970	0,965	0,960	0,954	0,948	0,943	0,937	0,931	0,926	0,920
762	1,012	1,007	1,003	0,997	0,993	0,988	0,983	0,977	0,973	0,967	0,962	0,957	0,951	0,945	0,939	0,934	0,929	0,923
764	1,014	1,010	1,005	1,000	0,995	0,991	0,986	0,980	0,976	0,970	0,965	0,959	0,953	0,948	0,941	0,936	0,931	0,925
766	1,017	1,012	1,008	1,003	0,998	0,993	0,989	0,983	0,978	0,973	0,967	0,962	0,956	0,950	0,944	0,939	0,934	0,928
768	1,020	1,015	1,010	1,005	1,001	0,996	0,991	0,985	0,981	0,975	0,970	0,964	0,959	0,953	0,947	0,942	0,936	0,930
770	1,022	1,018	1,013	1,008	1,003	0,999	0,994	0,988	0,984	0,978	0,973	0,967	0,961	0,956	0,949	0,944	0,939	0,933
772	1,025	1,020	1,016	1,011	1,006	1,001	0,997	0,990	0,986	0,980	0,975	0,970	0,964	0,958	0,952	0,947	0,942	0,935
774	1,028	1,023	1,018	1,014	1,009	1,004	0,999	0,993	0,989	0,983	0,978	0,972	0,966	0,961	0,955	0,949	0,944	0,938
776	1,031	1,026	1,021	1,016	1,011	1,007	1,002	0,996	0,992	0,986	0,981	0,975	0,969	0,963	0,957	0,952	0,947	0,941
778	1,033	1,028	1,024	1,019	1,014	1,009	1,005	0,999	0,994	0,988	0,983	0,977	0,972	0,966	0,960	0,954	0,949	0,943
780	1,036	1,031	1,026	1,021	1,017	1,012	1,007	1,001	0,996	0,991	0,986	0,980	0,974	0,968	0,963	0,957	0,951	0,946

Odczyt barometru w mm Hg należy poprawić przez odjęcie: do 11°C — 1, 12 ÷ 20°C — 2 21 ÷ 29°C — 3, 30 ÷ 35°C — 4.

Tablica Z-2. Poprawki na ciśnienie i temperaturę przy zastosowaniu biurety wycechowanej w temperaturze 16°C i ciśnieniu 760 mm Hg

Stan barometru	Temperatura, °C																		
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
720	0,9642	0,9598	0,9556	0,9512	0,9468	0,9424	0,9373	0,9332	0,9286	0,9240	0,9194	0,9146	0,9098	0,9060	0,9002	0,8952	0,8902	0,8850	0,8798
722	0,9669	0,9625	0,9583	0,9539	0,9495	0,9450	0,9404	0,9358	0,9312	0,9266	0,9220	0,9172	0,9124	0,9076	0,9028	0,8978	0,8928	0,8876	0,8824
724	0,9696	0,9652	0,9610	0,9566	0,9522	0,9477	0,9431	0,9385	0,9339	0,9293	0,9246	0,9199	0,9151	0,9102	0,9054	0,9004	0,8953	0,8901	0,8849
726	0,9722	0,9680	0,9636	0,9592	0,9545	0,9503	0,9457	0,9411	0,9365	0,9319	0,9272	0,9225	0,9177	0,9128	0,9080	0,9030	0,8979	0,8927	0,8875
728	0,9749	0,9707	0,9663	0,9619	0,9578	0,9530	0,9484	0,9438	0,9392	0,9346	0,9298	0,9252	0,9204	0,9154	0,9106	0,9056	0,9004	0,8952	0,8900
730	0,9776	0,9734	0,9690	0,9646	0,9602	0,9556	0,9510	0,9464	0,9418	0,9372	0,9324	0,9278	0,9230	0,9180	0,9132	0,9082	0,9030	0,8978	0,8926
732	0,9803	0,9761	0,9717	0,9672	0,9629	0,9582	0,9536	0,9490	0,9444	0,9398	0,9350	0,9304	0,9256	0,9206	0,9158	0,9108	0,9056	0,9004	0,8951
734	0,9830	0,9788	0,9744	0,9700	0,9656	0,9609	0,9563	0,9517	0,9471	0,9425	0,9377	0,9330	0,9282	0,9232	0,9184	0,9138	0,9082	0,9029	0,8976
736	0,9858	0,9816	0,9772	0,9728	0,9682	0,9635	0,9589	0,9543	0,9497	0,9451	0,9403	0,9356	0,9308	0,9258	0,9210	0,9159	0,9108	0,9055	0,9002
738	0,9885	0,9843	0,9799	0,9755	0,9709	0,9662	0,9616	0,9570	0,9524	0,9478	0,9430	0,9382	0,9334	0,9284	0,9236	0,9184	0,9134	0,9080	0,9027
740	0,9912	0,9870	0,9826	0,9782	0,9736	0,9688	0,9642	0,9596	0,9550	0,9501	0,9456	0,9408	0,9360	0,9310	0,9261	0,9210	0,9160	0,9106	0,9052
742	0,9940	0,9897	0,9853	0,9809	0,9763	0,9715	0,9669	0,9623	0,9577	0,9534	0,9482	0,9434	0,9386	0,9336	0,9286	0,9236	0,9186	0,9132	0,9078
744	0,9967	0,9924	0,9880	0,9836	0,9790	0,9742	0,9696	0,9650	0,9604	0,9557	0,9508	0,9461	0,9412	0,9362	0,9312	0,9262	0,9211	0,9158	0,9104
746	0,9995	0,9951	0,9906	0,9864	0,9816	0,9768	0,9724	0,9676	0,9630	0,9583	0,9530	0,9487	0,9438	0,9388	0,9338	0,9288	0,9237	0,9184	0,9130
748	1,0022	0,9978	0,9933	0,9891	0,9843	0,9795	0,9751	0,9703	0,9657	0,9610	0,9560	0,9514	0,9464	0,9414	0,9364	0,9314	0,9262	0,9210	0,9156
750	1,0050	1,0004	0,9960	0,9918	0,9870	0,9822	0,9778	0,9730	0,9684	0,9636	0,9586	0,9540	0,9490	0,9440	0,9390	0,9340	0,9288	0,9236	0,9182
752	1,0077	1,0032	0,9987	0,9945	0,9897	0,9848	0,9804	0,9757	0,9710	0,9662	0,9612	0,9566	0,9516	0,9466	0,9416	0,9366	0,9314	0,9261	0,9208
754	1,0104	1,0059	1,0014	0,9972	0,9924	0,9865	0,9831	0,9784	0,9737	0,9689	0,9639	0,9592	0,9542	0,9492	0,9442	0,9391	0,9339	0,9286	0,9233
756	1,0132	1,0086	1,0042	0,9999	0,9950	0,9904	0,9857	0,9810	0,9763	0,9715	0,9665	0,9618	0,9568	0,9518	0,9468	0,9417	0,9365	0,9312	0,9259
758	1,0159	1,0113	1,0069	1,0027	0,9977	0,9931	0,9884	0,9837	0,9790	0,9742	0,9690	0,9644	0,9594	0,9544	0,9494	0,9442	0,9390	0,9337	0,9284
760	1,0186	1,0140	1,0096	1,0050	1,0000	0,9958	0,9910	0,9864	0,9816	0,9768	0,9718	0,9670	0,9620	0,9570	0,9520	0,9468	0,9416	0,9363	0,9310
762	1,0213	1,0167	1,0123	1,0077	1,0031	0,9984	0,9936	0,9890	0,9842	0,9794	0,9744	0,9696	0,9646	0,9596	0,9546	0,9494	0,9442	0,9388	0,9336
764	1,0240	1,0194	1,0150	1,0104	1,0058	1,0011	0,9963	0,9917	0,9869	0,9821	0,9771	0,9722	0,9673	0,9622	0,9572	0,9520	0,9468	0,9414	0,9361
766	1,0266	1,0222	1,0176	1,0130	1,0084	1,0037	0,9989	0,9943	0,9895	0,9847	0,9797	0,9748	0,9699	0,9648	0,9598	0,9546	0,9494	0,9440	0,9387
768	1,0293	1,0249	1,0203	1,0157	1,0111	1,0064	1,0016	0,9970	0,9922	0,9874	0,9824	0,9774	0,9726	0,9674	0,9624	0,9572	0,9520	0,9466	0,9412
770	1,0320	1,0276	1,0230	1,0184	1,0138	1,0090	1,0042	0,9996	0,9948	0,9900	0,9850	0,9800	0,9752	0,9700	0,9650	0,9598	0,9546	0,9492	0,9438
772	1,0347	1,0303	1,0257	1,0211	1,0165	1,0117	1,0069	1,0022	0,9974	0,9926	0,9876	0,9826	0,9778	0,9726	0,9676	0,9624	0,9572	0,9518	0,9464
774	1,0374	1,0330	1,0284	1,0236	1,0192	1,0144	1,0096	1,0049	1,0001	0,9952	0,9903	0,9853	0,9804	0,9752	0,9701	0,9649	0,9597	0,9543	0,9489
776	1,0402	1,0356	1,0312	1,0264	1,0213	1,0170	1,0122	1,0075	1,0027	0,9978	0,9929	0,9879	0,9830	0,9773	0,9727	0,9675	0,9623	0,9569	0,9515
778	1,0429	1,0383	1,0339	1,0291	1,0245	1,0197	1,0149	1,0102	1,0054	1,0004	0,9956	0,9906	0,9856	0,9804	0,9752	0,9700	0,9648	0,9594	0,9540
780	1,0456	1,0410	1,0366	1,0318	1,0279	1,0224	1,0176	1,0128	1,0084	1,0030	0,9982	0,9932	0,9882	0,9830	0,9778	0,9736	0,9674	0,9620	0,9566