

PRODUKTY CHEMICZNE	N O R M A B R A N Ż O W A		BN-89
	Siarczan żelazawy siedmiowodny techniczny		6016-10
			Zamiast BN-65/6016-10
			Grupa katalogowa 1014

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest siarczan żelazawy siedmiowodny techniczny, wytwarzany z ługów potrawiennych powstających w hutnictwie i przemyśle metalowym, którego głównym składnikiem jest związek o wzorze $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

1.2. Zakres stosowania normy. Siarczan żelazawy siedmiowodny techniczny stosowany jest w przemyśle farb i lakierów, do koagulacji wody, konserwacji drewna, tępienia niektórych chwastów, w przemyśle gazowniczym oraz do innych celów.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości głównego składnika i zanieczyszczeń rozróżnia się dwa gatunki siarczanu żelazawego siedmiowodnego technicznego, oznaczone rzymskimi cyframi I i II.

2.2. Przykład oznaczenia siarczanu żelazawego siedmiowodnego technicznego gatunku I:

SIARCZAN ŻELAZAWY SIEDMIOWODNY TECHNICZNY I
BN-89/6016-10

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Siarczan żelazawy siedmiowodny techniczny powinien mieć postać kryształów jasnozielonych z niebieskim odcieniem, bez zanieczyszczeń mechanicznych.

3.2. Wymagania chemiczne — wg tabl. 1.

Tablica 1

Wymagania	Gatunki	
	I	II
a) Siarczanu żelazawego siedmiowodnego w przeliczeniu na FeSO_4 , $\%(m/m)$, co najmniej	53,0	50,0
b) Soli żelazowych w przeliczeniu na $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,6	1,5
c) Wolnego kwasu siarkowego, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,5	0,75
d) Cynku, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,02	0,05

cd. tabl. 1

Wymagania	Gatunki	
	I	II
e) Manganu, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,1	0,3
f) Arsenu, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,001	0,005
g) Metali alkalicznych i ziem alkalicznych w postaci siarczanów, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,2	0,5
h) Substancji nierozpuszczalnych w wodzie, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,3	0,5

4. PAKOWANIE, PRZECZOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Siarczan żelazawy siedmiowodny techniczny należy przewozić luzem. Dopuszcza się pakowanie produktu w ilości po 50 kg netto w worki polietylenowe wg BN-84/6414-06, szczelnie zamykane. Po uzgodnieniu pomiędzy dostawcą, odbiorcą i przewoźnikiem dopuszcza się także inny rodzaj opakowania, które będzie miało wymiary zgodne z zasadami systemu wymiarowego opakowań wg PN-89/O-79021.

Na każdym opakowaniu należy umieścić trwałą napis zawierający co najmniej:

- nazwę lub znak wytwórni,
- oznaczenie wg 2.2,
- masę netto,
- numer partii lub datę produkcji,
- liczbę warstw składowania najwyżej 8,
- liczbę warstw ładowania najwyżej 10.

Wymiary oraz sposób umieszczenia znaków wg PN-85/O-79252.

W przypadku produktu wysyłanego luzem, do każdej jednostki transportowej należy dołączyć dokument zawierający dane wg poz. a) ÷ d).

4.2. Przechowywanie. Siarczan żelazawy siedmiowodny techniczny, należy przechowywać w suchych pomieszczeniach magazynowych lub krytych składowiskach o utwardzonym podłożu. Liczba warstw składowania worków ułożonych płasko w stosie — najwyżej 8.

4.3. Transport. Siarczan żelazawy siedmiowodny techniczny nie jest materiałem niebezpiecznym i nie podlega przepisom RID/ADR.

Zgłoszona przez Instytut Chemii Nieorganicznej
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Chemii Przemysłowej dnia 24 marca 1989 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1990 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 9/1989, poz. 23)

Produkt należy przewozić krytymi środkami transportu zgodnie z obowiązującymi przepisami¹⁾.

Ładunek powinien być rozłożony równomiernie w sposób zabezpieczający przed przemieszczaniem opakowań oraz wzajemnym uszkodzeniem.

Liczba warstw ładowania worków w stosie — najwyżej 10.

5. BADANIA

5.1. Program badań. Rodzaje i grupy badań podano w tabl. 2.

Tablica 2

Lp.	Rodzaje badań	Grupa badań		Metoda badania wg
		pełne	niepełne	
1	2	3	4	5
1	Sprawdzenie wymagań ogólnych	+	+	5.4.2
2	Oznaczanie zawartości siarczany żelazawego	+	+	5.4.3
3	Oznaczanie zawartości soli żelazowych	+	+	5.4.4
4	Oznaczanie zawartości wolnego kwasu siarkowego	+	-	5.4.5
5	Oznaczanie zawartości cynku	+	-	5.4.6 5.4.7
6	Oznaczanie zawartości manganu	+	-	5.4.8 5.4.9
7	Oznaczanie zawartości arsenu	+	-	5.4.10
8	Oznaczanie zawartości metali alkalicznych i ziem alkalicznych	+	-	5.4.11
9	Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie	+	+	5.4.12
Znak + oznacza badanie, które należy przeprowadzić. Znak - oznacza badanie, którego nie przeprowadza się.				

Badania niepełne należy przeprowadzać przy kontroli jakości każdej partii produktu.

Badania pełne należy przeprowadzać co najmniej raz w kwartale, a także w przypadku reklamacji jakości dostarczonej partii produktu lub podczas wprowadzania istotnych zmian w technologii produkcji.

5.2. Wielkość partii. Partię produktu stanowi zawartość jednostki transportowej lub najwyżej 25 t siarczany żelazawego siedmiowodnego technicznego jednego gatunku.

5.3. Pobieranie próbek. Przy pobieraniu próbek należy stosować wytyczne ogólne wg PN-67/C-04500.

Z partii siarczany żelazawego siedmiowodnego technicznego dostarczanego luzem należy pobrać co najmniej pięć próbek pierwotnych, każda o masie co najmniej 200 g, z różnych miejsc i głębokości, próbnikiem 16 wg PN-74/C-60008.

Dopuszcza się także pobieranie próbek pierwotnych podczas załadowywania lub rozładowywania jednostek transportowych. Probki te należy pobierać naczyniem do

pobierania próbek przez przecięcie strumienia przesywanego produktu, w jednakowych odstępach czasu, nie przekraczających połowy okresu załadunku lub rozładunku całej jednostki transportowej.

W przypadku produktu pakowanego w worki, z każdej partii przeznaczonej do odbioru, należy wybrać w sposób losowy, w zależności od liczności partii, liczbę opakowań wg tabl. 3.

Tablica 3

Liczba opakowań w partii	Liczba opakowań, które należy wybrać do pobierania 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 dwie próbki pierwotne, każda o masie co najmniej 100 g. Probki należy pobierać próbnikiem 15 lub 16 wg PN-74/C-60008, zanurzając go do $\frac{3}{4}$ głębokości opakowania.

U producenta dopuszcza się pobieranie próbek pierwotnych z przenośnika taśmowego przez automatyczne lub ręczne odsypywanie produktu do przeznaczonego do tego celu naczynia. Probki należy pobierać w jednakowych odstępach czasu, zależnych od wielkości partii i o masie co najmniej 200 g.

Pobrane próbki pierwotne należy połączyć w próbkę ogólną, z której po dokładnym wymieszaniu należy pobrać średnią próbkę laboratoryjną o masie co najmniej 500 g.

5.4. Opis badań

5.4.1. Postanowienia ogólne. Przy wykonywaniu analiz należy stosować odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. oraz wodę destylowaną lub wodę o równoważnej czystości.

5.4.2. Sprawdzanie wymagań ogólnych polega na ocenie postaci, barwy oraz obecności zanieczyszczeń mechanicznych. Badanie przeprowadzić przez oględziny nie uzbrojonym okiem.

5.4.3. Oznaczanie zawartości siarczany żelazawego

5.4.3.1. Zasada metody. Metoda polega na manganometrycznym miareczkowaniu roztworu próbki w środowisku kwaśnym.

5.4.3.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy (1,84).

b) Nadmanganian potasowy, roztwór o $c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = 0,1 \text{ mol/l}$, przygotowany i mianowany wg PN-81/C-04530/02 p. 2.9.

c) Woda destylowana nie zawierająca dwutlenku węgla, przygotowana wg PN-81/C-06500 p. 2.2.72.

5.4.3.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć około 1 g próbki z dokładnością do 0,0002 g, przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 ml, rozpuścić w 100 ml wody nie zawierającej dwutlenku węgla i dodać 3 ml kwasu siarkowego. Roztwór rozcieńczyć wodą nie zawierającą dwutlenku węgla do objętości około 200 ml i miarecz-

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 3.

kować roztworem nadmanganianu potasowego do pojawienia się słabo różowego zabarwienia, trwałego przez co najmniej 30 s.

Zawartość siarczanu żelazowego siedmiowodnego w przeliczeniu na FeSO_4 (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{V \cdot K \cdot 0,01519 \cdot 100}{m} = \frac{V \cdot K \cdot 1,519}{m} \quad (1)$$

w którym:

- V — objętość roztworu nadmanganianu potasowego, zużytego do miareczkowania, ml,
- K — współczynnik molarności roztworu nadmanganianu potasowego,
- m — masa odważki próbki, g,
- 0,01519 — ilość siarczanu żelazowego FeSO_4 równoważna 1 ml roztworu nadmanganianu potasowego o $c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = 0,1000 \text{ mol/l}$, g.

5.4.3.4. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,5% wyniku niższego.

5.4.4. Oznaczanie zawartości soli żelazowych

5.4.4.1. Zasada metody. Metoda polega na utlenieniu jodków do wolnego jodu przez jony żelazowe i odmiareczkowaniu wydzielonego jodu roztworem tiosiarczanu sodowego.

5.4.4.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas siarkowy, roztwór 20%(m/m).
- b) Kwas solny, roztwór o $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$.
- c) Jodek potasowy stały.
- d) Dwuchromian potasowy, roztwór wzorcowy o $c\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0,010 \text{ mol/l}$ przygotowany w następujący sposób: odważyć 0,4903 g dwuchromianu potasowego, dokładnie rozartego i wysuszonego w temperaturze $140 \div 150^\circ\text{C}$ do stałej masy. Odważkę rozpuścić w wodzie przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1 l, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

e) Tiosiarczan sodowy, roztwór o $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$, przygotowany w następujący sposób: roztwór tiosiarczanu sodowego o $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ sporządzony wg PN-81/C-04530/02 p. 2.11.2 rozcieńczyć wodą 1 + 9.

Mianowanie roztworu tiosiarczanu sodowego przeprowadzić w następujący sposób: do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem pojemności 300 ml, odmierzyć 80 ml wody, dodać 2 g jodku potasowego, 25 ml roztworu kwasu solnego i 25,0 ml roztworu wzorcowego dwuchromianu potasowego. Kolbę szybko zamknąć korkiem i pozostawić w ciemnym miejscu na 15 min. Po upływie tego czasu otworzyć kolbę i spłukać wodą korek oraz ścianki kolby, a następnie odmia-

reczkować wydzielony jod roztworem tiosiarczanu sodowego do bladej żółtej zabarwienia, dodać 1 ml roztworu skrobi i miareczkować do zmiany barwy roztworu z niebieskiej na jasnozieloną. Należy wykonać trzy równoległe oznaczenia w tych samych warunkach.

Współczynnik molarności roztworu tiosiarczanu sodowego (K) obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{25,0}{V} \quad (2)$$

w którym V — objętość roztworu tiosiarczanu sodowego, zużytego do miareczkowania, ml.

Za wynik końcowy mianowania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników, dla których różnica między wynikami skrajnymi nie przekracza 1% wyniku niższego.

f) Skrobia rozpuszczalna, roztwór 1%(m/m) przygotowany wg PN-81/C-06501 p. 2.10.6.

5.4.4.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć około 1 g próbki z dokładnością do 0,0002 g, przenieść do kolby stożkowej pojemności 500 ml, rozpuścić ogrzewając w 20 ml wody i 10 ml roztworu kwasu siarkowego. Roztwór w kolbie ostudzić, a następnie dodać około 0,5 g jodku potasowego. Kolbę zamknąć korkiem i pozostawić w ciemnym miejscu na 15 min. Po tym okresie rozcieńczyć roztwór w kolbie do objętości około 50 ml, spłukać wodą korek i ścianki kolby. Wydzielony jod odmiareczkować roztworem tiosiarczanu sodowego do zmiany barwy roztworu na bladej żółtej, dodać 1 ml roztworu skrobi i dalej miareczkować do odbarwienia roztworu.

Równocześnie w ten sam sposób i przy użyciu tych samych odczynników wykonać ślepią próbę, biorąc do miareczkowania 20 ml wody zamiast roztworu próbki.

Zawartość soli żelazowych w przeliczeniu na $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0,002005 \cdot 100}{m} = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0,2005}{m} \quad (3)$$

w którym:

- V — objętość roztworu tiosiarczanu sodowego, zużytego do miareczkowania roztworu próbki, ml,
- V_1 — objętość roztworu tiosiarczanu sodowego, zużytego do miareczkowania ślepej próby, g,
- K — współczynnik molarności roztworu tiosiarczanu sodowego,
- m — masa odważki próbki, g,
- 0,002005 — ilość siarczanu żelazowego $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ równoważna 1 ml roztworu tiosiarczanu sodowego o $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0100 \text{ mol/l}$, g.

5.4.4.4. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 5% wyniku niższego.

5.4.5. Oznaczanie zawartości wolnego kwasu siarkowego

5.4.5.1. Zasada metody. Metoda polega na wyeks-
trahowaniu kwasu siarkowego za pomocą alkoholu ety-
lowego bezwodnego i miareczkowaniu roztworem wo-
dorotlenku sodowego wobec mieszaniny wskaźników
do zmiany barwy roztworu z fioletowoczerwonej na
szarozieloną.

5.4.5.2. Odczynniki i roztwory

- Alkohol etylowy — bezwodny.
- Wodorotlenek sodowy, roztwór o $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$, przygotowany i mianowany wg PN-81/C-04530/01 p. 2.2.
- Czerwień metylowa i błękit metylowy, mieszanina wskaźników przygotowana wg PN-81/C-06501 p. 2.4.4.

5.4.5.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć około 5 g próbki z dokładnością do 0,01 g, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 50 ml alkoholu i wstrząsać w ciągu 5 min. Następnie zawartość kolby dopełnić alkoholem do kreski, wymieszać i przesączyć przez suchy, twardy sączek do suchego naczynia, odrzucając pierwsze $5 \div 10 \text{ ml}$ przesączu. Przesącz powinien być klarowny. Do kolby stożkowej pojemności 250 ml odmierzyć 40,0 ml przesączu, dodać $2 \div 3$ krople mieszaniny wskaźników i miareczkować roztworem wodorotlenku sodowego do zmiany barwy roztworu z fioletowoczerwonej na szarozieloną.

Miareczkowanie należy przeprowadzać ostrożnie dodając roztwór wodorotlenku sodowego po kropki i stale mieszając. Podczas miareczkowania nie wolno dopuścić do strącenia się osadu wodorotlenku żelazowego.

Zawartość wolnego kwasu siarkowego (X_3) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{V \cdot K \cdot 0,0049 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 40} = \frac{V \cdot K \cdot 1,225}{m} \quad (4)$$

w którym:

- V — objętość roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania, ml,
- K — współczynnik molarności roztworu wodorotlenku sodowego,
- m — masa odważki próbki, g,
- 0,0049 — ilość kwasu siarkowego równoważna 1 ml roztworu wodorotlenku sodowego o $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ mol/l}$, g.

5.4.5.4. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 10% wyniku niższego.

5.4.6. Oznaczanie zawartości cynku metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej

5.4.6.1. Zasada metody. Metoda polega na rozpuszczaniu próbki w kwasie solnym oraz pomiarze absorpcji atomowej cynku przy długości fali 213,8 nm.

5.4.6.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny, roztwór 1 + 1.
- Podstawowy roztwór cynku, przygotowany w następujący sposób: 1,0000 g cynku rozpuścić w 30 ml roztworu kwasu solnego (1+1), ochłodzić, przenieść do

kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 mg Zn^{2+} .

c) Roztwór wzorcowy cynku, przygotowany przez rozcieńczenie roztworu podstawowego 1+9 wodą.

1 ml roztworu wzorcowego cynku zawiera 0,1 mg Zn^{2+} .

5.4.6.3. Aparatura. Spektrometr absorpcji atomowej ze źródłem promieniowania charakterystycznego dla cynku, płomień acetylen-powietrze.

5.4.6.4. Przygotowanie skali wzorców. Do pięciu kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć: 0; 1,0; 3,0; 5,0; 6,0 ml roztworu wzorcowego cynku, co odpowiada stężeniu Zn^{2+} : 0; 1,0; 3,0; 5,0 i 6,0 mg/l. Do każdej kolby dodać 5 ml roztworu kwasu solnego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Roztwory należy przygotować w dniu wykonania oznaczania. W przypadku spektrometru wyposażonego w zestaw do bezpośredniego odczytu stężenia, przyrząd należy przygotować do pomiaru zgodnie z instrukcją obsługi.

5.4.6.5. Wykonanie oznaczania. Odważyć około 1,0 g próbki z dokładnością do 0,0002 g, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, rozpuścić w wodzie z dodatkiem 5 ml roztworu kwasu solnego.

Następnie zawartość kolby dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Równolegle w ten sam sposób przygotować ślepą próbę, uwzględniając ilość kwasu solnego dodanego do rozpuszczenia próbki.

Zmierzyć absorbancję cynku dla roztworu badanego, równolegle z roztworami skali wzorców i ślepą próbą.

Na podstawie uzyskanych wartości absorbancji roztworów skali wzorców, wykreślić w układzie współrzędnych krzywą wzorcową i odczytać z niej stężenie cynku w badanej próbce.

Zawartość cynku (X_4) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100}{m \cdot 1000 \cdot 10} = \frac{(m_1 - m_0)}{m \cdot 100} \quad (5)$$

w którym:

- m_1 — stężenie cynku w roztworze badanym, odczytane z krzywej wzorcowej, mg/l,
- m_0 — stężenie cynku w ślepej próbce, odczytane z krzywej wzorcowej, mg/l,
- m — masa odważki próbki, g.

5.4.6.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 20% wyniku niższego.

5.4.7. Oznaczanie zawartości cynku metodą nefelometryczną

5.4.7.1. Zasada metody. Metoda polega na strąceniu cynku siarkowodorem w środowisku słabo kwaśnym w postaci osadu siarczku cynkowego, przeprowadzeniu w tlenek cynkowy, a następnie oznaczeniu z żelazocyjankiem potasowym. Intensywność opalescencji żelazocyjanku cynkowo-potasowego oznacza się wizualnie

przez porównanie z roztworem porównawczym o znanej zawartości cynku.

Metody nie należy stosować do analiz rozjemczych.

5.4.7.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas octowy, roztwór 30%(m/m).
- Kwas solny, roztwór 2 + 1.
- Kwas azotowy, roztwór 1 + 1.
- Siarkowódór wytworzony sposobem wg PN-81/C-06500 p. 2.2.75.

- Amoniak, roztwór stężony (0,96).
- Azotan amonowy, roztwór 10%(m/m).
- Żelazocyjanek potasowy, roztwór 3%(m/m), świeżo przygotowany.

h) Cynk, roztwór wzorcowy przygotowany w następujący sposób: roztwór podstawowy cynku, sporządzony wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.23a), rozcieńczyć 1+9 roztworem kwasu siarkowego o $c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0,001 \text{ mol/l}$.

1 ml roztworu wzorcowego cynku zawiera 0,1 mg Zn^{2+} .

Roztwór wzorcowy należy przygotować w dniu jego użycia.

5.4.7.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć około 2 g próbki z dokładnością do 0,01 g, przenieść do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem pojemności 250 ml, rozpuścić w 40 ml wody, dodać 2 ml roztworu kwasu octowego, nasycić siarkowodorem i pozostawić na 24 h. Po tym czasie osad odsączyć, przemyć wodą, a następnie dodać 50 ml roztworu azotanu amonowego. Osad wraz z sączkiem dokładnie spopielić i wyprażyć w temperaturze około 900°C. Do wyprażonego osadu dodać dwukrotnie po 5 ml roztworu kwasu azotowego, odparowując każdorazowo do sucha. Pozostałość rozpuścić w 20 ml wody i 2 ml roztworu kwasu solnego. Do roztworu dodać 10 ml amoniaku i ogrzewać na łaźni wodnej do słabo wyczuwalnego zapachu amoniaku. Wydzielony osad wodorotlenku żelazowego odsączyć i przemyć wodą. Przesączyć oraz wody z przemycia przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Do cylindra kolorymetrycznego pojemności 100 ml odmierzyć 10,0 ml otrzymanego roztworu, zubożnić roztworem kwasu solnego wobec papierka wskaźnikowego uniwersalnego, dodając 1 ml nadmiaru roztworu kwasu solnego. Następnie dodać 0,3 ml roztworu żelazocyjanu potasowego, rozcieńczyć wodą do objętości 60 ml i wymieszać.

Jednocześnie w drugim cylindrze kolorymetrycznym pojemności 100 ml przygotować roztwór porównawczy w następujący sposób: odmierzyć 0,40 ml albo 1,0 ml roztworu wzorcowego cynku, co odpowiada zawartości 0,04 mg albo 0,1 mg cynku, dodać 10 ml wody oraz te same odczynniki w tej samej kolejności, jak do roztworu badanego, rozcieńczyć wodą do objętości 60 ml i wymieszać. Po upływie 5 min porównać intensywność opalescencji roztworu badanego i roztworu porównawczego na ciemnym tle.

5.4.7.4. Wynik końcowy oznaczania. Produkt odpowiada wymaganiom normy, jeżeli opalescencja roztwo-

ru badanego nie będzie intensywniejsza od opalescencji roztworu porównawczego, zawierającego 0,04 mg cynku — w przypadku badania próbki siarczynu żelazowego siedmiowodnego technicznego gatunku I albo zawierającego 0,1 mg cynku — w przypadku badania próbki siarczynu żelazowego siedmiowodnego technicznego gatunku II.

5.4.8. Oznaczanie zawartości manganu metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej

5.4.8.1. Zasada metody. Metoda polega na rozpuszczeniu próbki w kwasie solnym i pomiarze absorpcji atomowej manganu przy długości fali 279,5 nm.

5.4.8.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny, roztwór 1 + 1.
- Podstawowy roztwór manganu, przygotowany w następujący sposób: 1,000 g manganu rozpuścić w możliwie najmniejszej ilości roztworu kwasu azotowego (1+1). Kwas azotowy odparować do uzyskania wilgotnej pozostałości, rozpuścić ją w 25 ml roztworu kwasu solnego (1+1), następnie przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 mg Mn^{2+} .

- Roztwór wzorcowy manganu, przygotowany przez rozcieńczenie 1+9 roztworu podstawowego wodą.

1 ml roztworu wzorcowego manganu zawiera 0,1 mg Mn^{2+} .

5.4.8.3. Aparatura. Spektrometr absorpcji atomowej ze źródłem promieniowania charakterystycznego dla manganu, płomień acetylen-powietrze.

5.4.8.4. Przygotowanie skali wzorców. Do pięciu kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć: 0; 2,0; 5,0; 8,0; 10,0 ml roztworu wzorcowego manganu, co odpowiada stężeniu Mn^{2+} : 0; 2,0; 5,0; 8,0; 10,0 mg/l.

Do każdej kolby dodać po 5 ml roztworu kwasu solnego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Roztwory należy przygotować w dniu wykonania oznaczania.

W przypadku spektrometru wyposażonego w zestaw do bezpośredniego odczytu stężenia, przyrząd należy przygotować do pomiaru zgodnie z instrukcją obsługi.

5.4.8.5. Wykonanie oznaczania. Odważyć około 1,0 g próbki z dokładnością do 0,0002 g, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, rozpuścić w wodzie z dodatkiem 5 ml roztworu kwasu solnego. Zawartość kolby dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Odmierzyć 25,0 ml roztworu do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Równolegle przygotować ślepą próbę uwzględniając ilość kwasu solnego dodanego do rozpuszczenia próbki.

Zmierzyć absorbancję manganu dla roztworu badanego równolegle z roztworami skali wzorców i ślepą próbą. Na podstawie uzyskanych wartości absorbancji roztworów skali wzorców, wykreślić w układzie współrzędnych krzywą wzorcową i odczytać z niej stężenie manganu w roztworze badanym.

Zawartość manganu (X_s) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_s = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25 \cdot 1000 \cdot 10} = \frac{(m_1 - m_0)}{m \cdot 25} \quad (6)$$

w którym:

- m_1 — stężenie manganu w roztworze badanym, odczytane z krzywej wzorcowej, mg/l,
- m_0 — stężenie manganu w ślepej próbce, odczytane z krzywej wzorcowej, mg/l,
- m — masa odważki próbki, g.

5.4.8.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 20% wyniku niższego.

5.4.9. Oznaczanie zawartości manganu metodą kolorymetryczną

5.4.9.1. Zasada metody. Metoda polega na utlenieniu związków manganu, nadsiarczanem amonowym w obecności azotanu srebrowego w środowisku silnie kwaśnym do jonów nadmanganianowych, zabarwionych fioletowo. Intensywność zabarwienia roztworu porównuje się z roztworem porównawczym o znanej zawartości manganu.

Metody nie należy stosować do analiz rozjemczych.

5.4.9.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy (1,4).
- b) Kwas fosforowy, roztwór 25%(m/m).
- c) Nadsiarczan amonowy, roztwór 20%(m/m), świeżo przygotowany.
- d) Azotan srebrowy, roztwór o $c(\text{AgNO}_3)$ około 0,1 mol/l.

e) Mangan, roztwór wzorcowy przygotowany w następujący sposób: roztwór podstawowy manganu sporządzony wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.40 rozcieńczyć 1+9 wodą.

1 ml roztworu wzorcowego zawiera 0,1 mg Mn^{2+} .

Roztwór wzorcowy należy przygotować w dniu jego użycia.

5.4.9.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć około 5 g próbki z dokładnością do 0,01 g, przenieść do zlewki pojemności 400 ml, rozpuścić w 200 ml wody i 10 ml kwasu azotowego. Roztwór ogrzać do wrzenia i utrzymywać w tym stanie do zaniku brunatnych dymów tlenków azotu, następnie ostudzić i przenieść popłukując zlewkę wodą do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Odmierzyć 10,0 ml roztworu do zlewki pojemności 150 ml, dodać 50 ml wody, 3 ml roztworu kwasu fosforowego, 5 ml roztworu nadsiarczanu amonowego i 1 ml roztworu azotanu srebrowego. Zlewkę nakryć szkiełkiem zegarkowym, roztwór ogrzać do wrzenia i utrzymywać w stanie lekkiego wrzenia przez 10 min. Po ostudzeniu zawartość zlewki przenieść do cylindra kolorymetrycznego pojemności 100 ml, rozcieńczyć wodą do objętości 100 ml i wymieszać.

Jednocześnie w drugiej zlewce pojemności 150 ml przygotować roztwór porównawczy w następujący sposób: odmierzyć 1,0 ml albo 3,0 ml roztworu wzorcowego manganu, co odpowiada zawartości 0,1 mg albo 0,3 mg manganu, rozcieńczyć wodą do objętości 10 ml, dodać 50 ml wody, 3 ml roztworu kwasu fosforowego i postępować dalej jak z roztworem badanym, dodając te same odczynniki w tej samej kolejności. Na-

stępnie porównać intensywność zabarwienia roztworu badanego i roztworu porównawczego.

Dopuszcza się porównanie absorbancji roztworu badanego i roztworu porównawczego przy użyciu spektrofotometru lub fotometru przy długości fali 528÷530 nm.

5.4.9.4. Wynik końcowy oznaczania. Produkt odpowiada wymaganiom normy, jeżeli różowofioletowe zabarwienie roztworu badanego nie jest intensywniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego, zawierającego 0,1 mg manganu — w przypadku badania próbki siarczanu żelazawego siedmiowodnego technicznego gatunku I albo zawierającego 0,3 mg manganu w przypadku badania próbki siarczanu żelazawego siedmiowodnego technicznego gatunku II.

5.4.10. Oznaczanie zawartości arsenu

5.4.10.1. Zasada metody. Metoda polega na redukcji obecnych w próbce związków arsenu do gazowego arsenowodoru wodorem in statu nascendi, a następnie kolorymetrycznym oznaczaniu arsenu za pomocą papierka nasyczonego bromkiem rtęciowym (sposobem Gutzeita). Intensywność zabarwienia papierka bromortęciowego uzyskanego z badanego roztworu porównuje się z zabarwieniem papierka bromortęciowego uzyskanym w tym samych warunkach, roztworu wzorcowego o znanej zawartości arsenu.

5.4.10.2. Odczynniki, roztwory i aparatura — wg PN-81/C-04511 p. 2.3.2 i 2.3.3.

5.4.10.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć około 1 g próbki z dokładnością do 0,001 g, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Do kolby stożkowej aparatu do oznaczania arsenu wg PN-81/C-04511 rys. 1, odmierzyć 25,0 ml roztworu próbki siarczanu żelazawego siedmiowodnego technicznego gatunku I albo 10,0 ml roztworu próbki siarczanu żelazawego siedmiowodnego technicznego gatunku II, rozcieńczyć wodą do objętości 30 ml i dalej oznaczanie wykonać wg PN-81/C-04511 p. 2.3.6.

Do roztworu wzorcowego należy odmierzyć 2,5 albo 5,0 ml roztworu wzorcowego roboczego arsenu, co odpowiada zawartości 0,0025 mg albo 0,005 mg arsenu. Po upływie 60 min porównać intensywność zabarwienia papierka bromortęciowego uzyskaną z roztworu badanego i roztworu wzorcowego.

5.4.10.4. Wynik końcowy oznaczania. Produkt odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zabarwienie papierka bromortęciowego uzyskane z roztworu badanego, nie jest intensywniejsze od zabarwienia papierka bromortęciowego uzyskanego w tych samych warunkach z roztworu wzorcowego, zawierającego 0,0025 mg arsenu w przypadku badania próbki siarczanu żelazawego siedmiowodnego technicznego gatunku I albo zawierającego 0,005 mg arsenu w przypadku badania próbki siarczanu żelazawego siedmiowodnego technicznego gatunku II.

5.4.11. Oznaczanie zawartości metali alkalicznych i ziem alkalicznych (w postaci siarczanów)

5.4.11.1. Zasada metody. Metoda polega na rozpuszczeniu próbki, wytrąceniu i odsączeniu wodorotlenków żelaza, odparowaniu przesącza z dodatkiem kwasu

siarkowego, a następnie wyprażeniu pozostałości w temperaturze $750 \div 800^{\circ}\text{C}$ do stałej masy.

5.4.11.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy (1,4).
- b) Kwas siarkowy (1,84).
- c) Amoniak, roztwór 25%(m/m).

5.4.11.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć około 5 g próbki z dokładnością do 0,01 g, przenieść do zlewki pojemności 250 ml i rozpuścić w 100 ml wody, dodać 5 ml kwasu azotowego i gotować około 5 min. Następnie dodać 35 ml roztworu amoniaku. Roztwór z wytrąconym osadem przenieść do kolby pomiarowej pojemności 250 ml i po ostudzeniu dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia, odrzucając pierwsze 20 ml przesączu. Do wyprażonej uprzednio do stałej masy w temperaturze $750 \div 800^{\circ}\text{C}$ oraz zważonej parownicy porcelanowej odmierzyć 100,0 ml przesączu i odparować na łaźni piaskowej do sucha. Pozostałość rozpuścić w 10 ml wody, dodać 0,5 ml kwasu siarkowego i ponownie odparować do sucha.

W przypadku otrzymania roztworu mętnego, należy przesączyć go przez suchy, twardy sączek bezpopiołowy, sączek przemycić 10 ml wody. Przesącz i wodę z przemycia ponownie odparować na łaźni piaskowej do sucha, dodać 0,5 ml kwasu siarkowego i jeszcze raz odparować. Parownicę z pozostałością ostrożnie prażyć początkowo na palniku gazowym, a następnie w piecu w temperaturze $750 \div 800^{\circ}\text{C}$ do stałej masy i zważyć z dokładnością do 0,0002 g.

5.4.11.4. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 10% wyniku niższego.

Badany produkt odpowiada wymaganiom normy, jeżeli masa wyprażonej pozostałości nie przekroczy 4 mg dla gatunku I albo 10 mg dla gatunku II siarczynu żelazawego siedmiowodnego technicznego.

5.4.12. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie

5.4.12.1. Zasada metody. Metoda polega na rozpuszczeniu próbki w gorącej wodzie, odsączeniu nierozpuszczalnej pozostałości i oznaczaniu wagowym.

5.4.12.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas siarkowy (1,84).
- b) Kwas solny, roztwór 1 + 1.

c) Chlorek barowy, roztwór 10%(m/m).

5.4.12.3. Aparatura. Tygiel lub lejek ze spiekim szklanym o średnicy porów $5 \div 15 \mu\text{m}$ (G4), wysuszony w temperaturze $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ do stałej masy.

5.4.12.4. Wykonanie oznaczania. Odważyć około 10 g próbki z dokładnością do 0,01 g, odważyć przenieść do zlewki pojemności 250 ml, rozpuścić w 100 ml wody z dodatkiem 2 ml kwasu siarkowego. Ogrzać na łaźni wodnej do temperatury 80°C i utrzymywać w tym stanie w ciągu 30 min, mieszając kilkakrotnie zawartość zlewki. Otrzymany roztwór przesączyć przez tygiel lub lejek ze spiekim szklanym. Tygiel lub lejek przemycić gorącą wodą do zaniku reakcji na jon siarczynowy (po dodaniu 0,5 ml roztworu kwasu solnego oraz 1 ml roztworu chlorku barowego do 5 ml przesączu nie pojawia się zmętnienie w ciągu 5 min). Tygiel lub lejek z osadem wysuszyć w temperaturze $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ do stałej masy i zważyć z dokładnością do 0,0002 g.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie (X_6) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_6 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m} \quad (7)$$

w którym:

- m_1 — masa tygla z substancjami nierozpuszczalnymi, g,
- m_2 — masa tygla, g,
- m — masa odważki próbki, g.

5.4.12.5. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 10% wyniku niższego.

5.5. Interpretacja wyników badań. Wyniki końcowe oznaczeń porównać z wartościami liczbowymi wymagań, stosując metodę Z wg PN-70/N-02120.

5.6. Ocena wyników badań. Partię siarczynu żelazawego siedmiowodnego technicznego należy uznać za zgodną z wymaganiami normy jeżeli wyniki badań próbki pobranej wg 5.3 odpowiadają wymaganiom podanym w rozdz. 3.

5.7. Zaświadczenie o wynikach badań. Wytwórca jest zobowiązany przesłać na żądanie odbiorcy zaświadczenie stwierdzające zgodność produktu z wymaganiami normy.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice i Kombinat Metalurgiczny, Huta im. Lenina Kraków.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-65/6016-10

- a) wyeliminowano III gatunek siarczynu żelazawego siedmiowodnego technicznego,
- b) zawartość siarczynu żelazawego siedmiowodnego podano w przeliczeniu na siarczan żelazawy bezwodny,

c) wykreślono wymagania określające dopuszczalne zawartości miedzi i krzemu,

d) podano nowe wytyczne w zakresie pakowania, przechowywania i transportu,

e) uściślono wytyczne pobierania próbek i przygotowywania średniej próbki laboratoryjnej.

f) zmniejszono masę odważki próbki i ilości alkoholu etylowego bezwodnego oraz wprowadzono mieszaninę wskaźników do oznaczania zawartości wolnego kwasu siarkowego,

g) wprowadzono oznaczanie zawartości cynku i manganu metodami atomowej spektroskopii absorpcyjnej,

h) wyeliminowano polarograficzną metodę oznaczania zawartości cynku.

3. Normy i dokumenty związane

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

PN-81/C-04511 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości arsenu

PN-81/C-04530/01 Analiza chemiczna. Przygotowanie titrantów (roztworów mianowanych). Roztwory stosowane w miareczkowaniach kwas-zasada (alkacymetrycznych)

PN-81/C-04530/02 Analiza chemiczna. Przygotowanie titrantów (roztworów mianowanych). Roztwory stosowane w miareczkowaniach utleniająco redukujących (redoks)

PN-81/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników i roztworów pomocniczych

PN-81/C-06501 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów wskaźników

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

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

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

PN-89/O-79021 Opakowania. System wymiarowy

PN-85/O-79252 Opakowania transportowe z zawartością. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe

BN-84/6414-06 Opakowania transportowe z tworzyw sztucznych. Worki polietylenowe otwarte, płaskie, bez fałd bocznych, 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 24, poz. 123 z 1963 r. i nr 35, poz. 250 z 1968 r.)

4. Normy zagraniczne

Bułgaria БДС 2026-77 Железен (11) сулфат технический (зелен камък)

Rumunia STAS 2189-80 Sulfat de fier II tehnic

Stany Zjednoczone AWWA B 402-85 Ferrous sulfate

Węgry MSZ 1012-79 Vas II szulfat ipari és mezőgazdasági célra

ZSRR ГОСТ 6981-75 Купорос железный технический

5. Symbol wg SWW — 1221-843.

6. Autorzy projektu normy — mgr inż. Anna Milińska, dr inż. Jerzy Gawłowski — Instytut Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, mgr Henryka Bęc — Kombinat Metalurgiczny Huta im. Lenina w Krakowie.