

| | | |
|--|---|--------------------------------|
| GRUPA AZOTY ZAKŁADY CHEMICZNE „Police” SA | NORMA ZAKŁADOWA | ZN-ZChP-338:2010 |
| | Sole nieorganiczne. FESPOL® SIARCZAN ŻELAZA(II) | Zastępuje WTO-ZChP-337:2008 |
| | | Strona 1/17 |

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy

Przedmiotem normy jest siarczan żelaza(II) produkowany pod nazwą handlową FESPOL®.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy

Siarczan żelaza(II) stosowany jest w przemyśle do produkcji koagulantów żelazowych do uzdatniania wody i oczyszczania ścieków oraz do produkcji cementu i pigmentów żelazowych. Ponadto stosowany jest jako składnik formuł nawozowych, preparatów chwastobójczych, do konserwacji drewna. W rolnictwie jest stosowany jako dodatek paszowy uzupełniający niedobory żelaza w żywieniu zwierząt.

1.3. Normy i dokumenty związane

Ustawa z dnia 22 lipca 2006 r. o paszach (Dz.U.: 2006, nr 144, poz. 1045 z późniejszymi zmianami)

Rozporządzenie (WE) Nr 183/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 stycznia 2005 r. ustanawiające wymagania dotyczące higieny pasz (Dz.U. L 35 z 8.2.2005, str. 1-22 z późniejszymi zmianami)

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Dz.U. L 353 z 31.12.2008, str. 1 z późniejszymi zmianami)

Dyrektywa 2002/32/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 7 maja 2002 r. w sprawie niepożądanych substancji w paszach zwierzęcych (Dz.U.UE L 140/10 z 30.05.2002 r. z późniejszymi zmianami)

Rozporządzeniem Komisji (WE) nr 152/2009 z 27.stycznia 2009 ustanawiającym metody pobierania próbek i dokonywania analiz do celów urzędowej kontroli pasz (Dz.U. L 54 z 26.02.2009, str.1)

PN-EN 889:2005 Chemikalia do uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia -- Siarczan żelaza(II)

PN-C-60008:1974 Próbniki do pobierania próbek produktów bezkształtnych

PN-EN ISO 780:2001 Opakowania -- Graficzne znaki manipulacyjne

PN-ISO 8213:1999 Produkty chemiczne stosowane w przemyśle--Pobieranie próbek-- Stałe produkty chemiczne o rozdrobnieniu od proszków do brył

ZN-ZChP-1032:2012 Surowce sypkie. Wyznaczanie średniej gęstości nasypowej

Ustanowiona przez Dyrektora Generalnego Zakładów Chemicznych „POLICE” SA Zarządzeniem Nr 04/2010 z dnia 04.02.2010 wraz z Anekssem 01/2011/04/2010 z dnia 28.03.2011, wraz z Anekssem 02/2011/04/2010 z dnia 27.03.2012 z Anekssem Nr 03/2012/04/2010 z dnia 26.04.2012 r. oraz z Anekssem Nr 04/2013/04/2010 z dnia 20.12.2013 r. jako obowiązująca od dnia 04.02.2010 r.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Podział

2.1.1. Odmiany

W zależności od stopnia uwodnienia rozróżnia się dwie odmiany siarczanu żelaza(II) produkowanego pod nazwą handlową FESPOL®:

- odmiana siedmiowodna (heptahydrat);
- odmiana jednowodna (monohydrat).

2.1.2. Gatunki

W zależności od odmiany i zawartości żelaza w produkcie siarczan żelaza(II) dzieli się na następujące gatunki:

| Odmiana | Gatunek | Postać handlowa |
|------------------------------------|------------|--------------------------|
| Odmiana siedmiowodna (heptahydrat) | FESPOL® 16 | krystaliczny wilgotny |
| | FESPOL® 17 | krystaliczny wilgotny |
| | FESPOL® 20 | krystaliczny suchy |
| Odmiana jednowodna (monohydrat) | FESPOL® 28 | drobnokrystaliczny suchy |

Gatunki FESPOL® 20 i FESPOL® 28 spełniające wymagania HACCP mogą być oferowane jako dodatki do pasz.

2.2. Oznaczenie

Każde opakowanie jednostkowe produktu powinno być oznakowane w sposób widoczny, wyraźnie czytelny z podaniem, co najmniej następujących informacji:

- a) nazwa produktu;
- b) gatunek;
- c) nazwa lub znak producenta i jego adres;
- d) numer partii produkcyjnej (oznaczający jednocześnie datę produkcji i przeznaczenie: C – do zastosowań przemysłowych, P – do zastosowań paszowych);
- e) masa netto;
- f) informacje ostrzegawcze umieszczone na etykiecie dołączonej do opakowania, zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006.

Dodatkowo, w przypadku produktu oferowanego jako dodatek paszowy, każde opakowanie powinno być zaopatrzone w etykietę informacyjną zawierającą, co najmniej następujące informacje:

- g) specyficzna nazwa nadana dodatkom na mocy zezwolenia, poprzedzona nazwą grupy funkcjonalnej, wymienionej w zezwoleniu;
- h) numer identyfikacyjny przyznany producentowi na podstawie Rozporządzenia (WE) nr 183/2005 (załącznik V);
- i) sposób użycia, zalecenia dotyczące stosowania.

W przypadku produktu dostarczanego luzem do celów przemysłowych w dokumentach towarzyszących umieszcza się dane zawarte w punkcie 2.2 od a) do f), natomiast dla produktu do zastosowań paszowych - dane zawarte w punkcie 2.2 od a) do i).

2.2.1. Przykład oznaczenia (ograniczony do części identyfikującej produkt)

SIARCZAN ŻELAZA(II) JEDNOWODNY
FESPOL[®] 28

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne

Produkt powinien mieć w zależności od gatunku, barwę od jasnozielonej do kremowej, postać pylistą do drobnokrystalicznej, bez obecności zanieczyszczeń mechanicznych.

Dla gatunków suszonych dopuszcza się nietrwałe zbrylenia, będące wynikiem sprasowania produktu w opakowaniu pod wpływem nacisku.

Gatunki wilgotne (FESPOL[®] 16 i FESPOL[®] 17) z uwagi na zawartą wilgoć resztkową są podatne na kompresję i zbrylanie w trakcie transportu i przechowywania.

3.2. Wymagania chemiczne i fizyczne

Parametry gwarantowane dla każdej dostawy do zastosowań przemysłowych jak i paszowych według tablicy 1:

Tablica 1

| Oznaczany parametr | FESPOL [®] 16 | FESPOL [®] 17 | FESPOL [®] 20 | FESPOL [®] 28 |
|---|----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| a) postać | krystaliczny proszek | | | |
| b) barwa | jasnozielona | jasnozielona | jasnozielona | jasnokremowa |
| c) zawartość żelaza(II), co najmniej, % m/m, | w granicach 15,6 ÷ 17,0 | 17,0 | 19,5 | 28,2 |
| d) zawartość żelaza(II) w/p na FeSO ₄ ·7H ₂ O, co najmniej, % m/m | w granicach 77,6 ÷ 84,6 | 84,6 | 97,0 | - |
| e) zawartość żelaza(II) w/p na FeSO ₄ ·H ₂ O, co najmniej, % m/m | - | - | - | 85,8 |
| f) zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie, co najwyżej, % m/m | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,6 |
| g) zawartość wolnych kwasów w/p na H ₂ SO ₄ , co najwyżej, % | 2,0 | 0,5 | 0,5 | - |
| h) pH 5%-owego roztworu, co najmniej | - | - | - | 2,0 |
| i) pozostałość na sicie 0,125 mm, co najwyżej, % m/m | - | - | - | 50,0 |

Wyżej wymienione parametry są potwierdzane na świadectwie badania laboratoryjnego przy każdej dostawie.

Parametry deklarowane na życzenie odbiorcy (wspólne dla zastosowań przemysłowych jak i paszowych) według tablicy 2:

Tablica 2

| Oznaczany parametr | FESPOL [®] 16 | FESPOL [®] 17 | FESPOL [®] 20 | FESPOL [®] 28 |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| a) gęstość nasypowa luźna, w granicach, g/cm ³ | 0,9±0,1 | 0,8±0,1 | 0,8±0,1 | 0,8±0,1 |
| b) gęstość nasypowa z ubiciem, w granicach, g/cm ³ | 1,3±0,1 | 1,1±0,1 | 1,05±0,1 | 1,15±0,1 |
| c) zawartość wolnych kwasów w/p na H ₂ SO ₄ , co najwyżej, % m/m | - | - | - | 0,3 |
| e) zawartość związków magnezu w/p na MgSO ₄ , co najwyżej, % m/m | - | 6,0 | 5,0 | 9,0 |
| f) zawartość związków tytanu w/p na TiO ₂ , co najwyżej, % m/m | - | 0,5 | 0,5 | 1,0 |
| g) zawartość innych soli nieorganicznych (Al, Ba, Ca, Mn w przeliczeniu na siarczany bez- wodne), co najwyżej, % m/m | - | 0,5 | 0,5 | 1,0 |

Parametry deklarowane z uwzględnieniem rodzaju zastosowania:

Tablica 3

| Lp. | Oznaczany parametr | Wymagania dla zastosowań przemysłowych | | | | Wymagania dla dodatku paszowego | |
|-----|---|--|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|----------------------------|
| | | FESPOL® 16 | FESPOL® 17 | FESPOL® 20 | FESPOL® 28 | Dodatek paszowy FESPOL® 20 | Dodatek paszowy FESPOL® 28 |
| 1 | Zawartość dioksyn ¹ , co najwyżej, ng/kg | nie określa się | nie określa się | nie określa się | nie określa się | 1,0* | 1,0* |
| 2 | Zawartość dioksyn i dioksynopodobnych ² , co najwyżej, ng/kg | nie określa się | nie określa się | nie określa się | nie określa się | 1,5* | 1,5* |
| 3 | Zawartość niedioksynopodobnych ³ , co najwyżej, µg/kg | nie określa się | nie określa się | nie określa się | nie określa się | 10* | 10* |
| 4 | Zawartość As, co najwyżej, mg/kg | nie określa się | 30 | 30 | 30 | 30* | 30* |
| 5 | Zawartość Ba, co najwyżej, mg/kg | nie określa się | 500 | 600 | 1000 | 600 | 1000 |
| 6 | Zawartość Cd, co najwyżej, mg/kg | nie określa się | 10 | 10 | 10 | 10* | 10* |
| 7 | Zawartość Hg, co najwyżej, mg/kg | nie określa się | 0,3 | 0,3 | 0,5 | 0,1 | 0,1 |
| 8 | Zawartość Mn, co najwyżej, mg/kg | nie określa się | 600 | 600 | 1000 | 600 | 900 |
| 9 | Zawartość Pb, co najwyżej, mg/kg | nie określa się | 100 | 100 | 100 | 100* | 100* |

Dopuszcza się uzgodnienie innych parametrów jakościowych (np. parametry kontraktowe) niż wymienione w Tablicy 1, 2 i 3 w porozumieniu z odbiorcą produktu.

¹ Suma polichlorowanych dibenzo-para-dioksyn (PCDD) i dibenzo-furanów (PCDF) wyrażona w równoważnikach toksyczności Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), przy zastosowaniu WHO/TEF (współczynniki równoważności toksycznej)

² Suma polichlorowanych dibenzo-para-dioksyn (PCDD), dibenzo-furanów (PCDF) i polichlorowanych bifenyli (PCB) wyrażona w równoważnikach toksyczności Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), przy zastosowaniu WHO/TEF (współczynniki równoważności toksycznej)

³ Suma PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 i PCB 180 (ICES - 6)

* Maksymalna zawartość substancji niepożądanych w paszach zwierzęcych zgodnie z Dyrektywą 2002/32/WE (Dz.U.UE.L.02.140.10 z późniejszymi zmianami) oraz Dz.U. nr 20 poz.119 z 2007 z późniejszymi zmianami

3.3. Metody badań: Tablica 4

| Rodzaj zastosowania | Rodzaj produktu | Rodzaj badania według normy | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|-----------------|-----------------------------|--|---|---|--|---------------------------|-------------------------|---------------------|--|---|--|-----------------------------|
| | | a) zawartość żelaza(II) | b) zawartość żelaza(II) w/p na $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | c) zawartość żelaza(II) w/p na $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | d) zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie | e) zawartość wolnych kwasów w/p na H_2SO_4 | f) pH 5% roztworu wodnego | g) pozostałość na sicie | i) gęstość nasypowa | j) zawartość związków tytanu w/p na TiO_2 | k) zawartość innych soli nieorganicznych (Al, Ba, Ca, Mn w/p na siarczany bezwodne) | l) zawartość dioksyn, dioksynopodobnych i niedioksynopodobnych | m) zawartość As, Cd, Hg, Pb |
| Zastosowanie przemysłowe | FESPOL® 16 | 5.5.2.4 | 5.5.2.5 | nie określa się | 5.5.4 | 5.5.3 | nie określa się | nie określa się | 5.5.10 | nie określa się | nie określa się | nie określa się | nie określa się |
| | FESPOL® 17 | 5.5.2.4 | 5.5.2.5 | nie określa się | 5.5.4 | 5.5.3 | nie określa się | nie określa się | 5.5.10 | 5.5.9 | 5.5.7.6 | nie określa się | Hg 5.5.8; pozostałe 5.5.7.7 |
| | FESPOL® 20 | 5.5.2.4 | 5.5.2.5 | nie określa się | 5.5.4 | 5.5.3 | nie określa się | nie określa się | 5.5.10 | 5.5.9 | 5.5.7.6 | nie określa się | Hg 5.5.8; pozostałe 5.5.7.7 |
| | FESPOL® 28 | 5.5.2.4 | nie określa się | 5.5.2.6 | 5.5.4 | nie określa się | 5.5.5 | 5.5.11 | 5.5.10 | 5.5.9 | 5.5.7.6 | nie określa się | Hg 5.5.8; pozostałe 5.5.7.7 |
| Zastosowanie paszowe | FESPOL® 20 | 5.5.2.4 | 5.5.2.5 | nie określa się | 5.5.4 | 5.5.3 | nie określa się | nie określa się | 5.5.10 | 5.5.9 | 5.5.7.6 | 5.5.6 | Hg 5.5.8; pozostałe 5.5.7.7 |
| | FESPOL® 28 | 5.5.2.4 | nie określa się | 5.5.2.6 | 5.5.4 | nie określa się | 5.5.5 | 5.5.11 | 5.5.10 | 5.5.9 | 5.5.7.6 | 5.5.6 | Hg 5.5.8; pozostałe 5.5.7.7 |

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie

Suszony siarczan żelaza(II) pakuje się i przewozi w kontenerach elastycznych o pojemności od 500 kg do 1200 kg z dopuszczalną tolerancją $\pm 1\%$ deklarowanej wagi.

Dodatkowo siarczan żelaza(II) w gatunkach FESPOL[®] 20 oraz FESPOL[®] 28 po uzgodnieniu z odbiorcą wysyłany jest także w autocysternach luzem.

Natomiast siarczan żelaza(II) w gatunku FESPOL[®]16 i FESPOL[®]17, po uzgodnieniu z odbiorcą i przewoźnikiem, przewozi się luzem krytym transportem kolejowym lub samochodowym, przy czym pojazdy te muszą być czyste, suche i szczelne.

4.2. Przechowywanie

Budynki przeznaczone do magazynowania powinny być suche, czyste i dobrze wentylowane. Utrzymywać produkt z dala od źródeł ciepła i ognia. Ze względu na ryzyko wtórnej aglomeracji produktu zabrania się piętrenia jednostek ładunkowych w trakcie przechowywania.

Produkty do zastosowań paszowych należy przechowywać zgodnie z zasadami określonymi w Rozporządzeniu (WE) nr 183/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 stycznia 2005 ustanawiające wymagania dotyczące higieny pasz.

4.3. Transport

Siarczan żelaza(II) nie jest materiałem niebezpiecznym i nie podlega przepisom RID/ADR.

Siarczan żelaza(II) w kontenerach elastycznych należy przewozić dowolnymi krytymi środkami transportowymi zgodnie z obowiązującymi przepisami transportowymi. Złożenie i zabezpieczenie ładunku powinno być zgodne z przepisami dotyczącymi ładowania i wyładowania środków transportu. Ładunek powinien być rozłożony równomiernie w sposób zabezpieczający przed przemieszczaniem opakowań oraz wzajemnym uszkodzeniem.

W przewozie środkami transportowymi odbiorcy lub przewoźnika działającego na bezpośrednie zlecenie odbiorcy, odpowiedzialność za ewentualne pogorszenie jakości produktu ponosi odbiorca lub przewoźnik.

Transport produktu do zastosowań paszowych powinien być realizowany wyłącznie przez uprawnione firmy znajdujące się w rejestrze podmiotów działających na rynku paszowym zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 183/2005, art. 9.

5. BADANIA

5.1 Program badań

Siarczan żelaza(II) podlega badaniom według punktu 3:

- a) pełnym - zgodnie z tablicą 1;
- b) dodatkowym (po uzgodnieniu z odbiorcą) – zgodnie z tablicą 2 i 3.

5.2 Wielkość partii

Partia nie powinna zawierać więcej niż 100 ton produktu.

5.3 Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej.

Przy poborze prób do celów kontroli produktu gotowego na oznaczenie parametrów gwarantowanych należy stosować wytyczne ogólne według PN-ISO 8213:1999.

5.3.1. Metodyka poboru prób pierwotnych dla produktu nieopakowanego

Z partii produktu luzem należy pobrać z różnych miejsc i głębokości, co najmniej pięć próbek pierwotnych, każda o masie, co najmniej 200 g.

Dopuszcza się także pobieranie próbek pierwotnych podczas wyładunku, przeładunku lub załadunku przebiegających w równomiernym tempie (stała ilość produktu ładowanego w ciągu jednostki czasu). Próbki pierwotne należy pobrać poprzez automatyczne lub ręczne odsypywanie produktu do przeznaczonego do tego celu naczynia. Próbki pierwotne o masie, co najmniej 200 g, należy pobierać w równych wielkościach i w jednakowych odstępach czasu, zależnych od wielkości partii.

5.3.2. Metodyka poboru prób pierwotnych dla produktu w opakowaniach

W przypadku produktu pakowanego w kontenery elastyczne, z każdej partii przeznaczonej do odbioru, należy pobrać w sposób losowy, w zależności od liczności partii (liczba opakowań według tablicy 5).

Tablica 5

| Liczba opakowań w partii | Liczba opakowań, które należy wybrać do pobierania próbek |
|--------------------------|---|
| 1÷2 | próbka z każdego opakowania |
| 3÷8 | 2 |
| 9÷25 | 3 |
| 26÷100 | 5 |

Z każdego wylosowanego opakowania należy pobrać dwie próbki pierwotne, każdą z innego miejsca opakowania, każda o masie, co najmniej 100 g.

5.3.3. Przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej

Pobrane próbki pierwotne należy połączyć w próbkę ogólną, z której po dokładnym wymieszaniu należy pobrać co najmniej dwie średnie próby laboratoryjne o masie, co najmniej 700 g. Średnia próba laboratoryjna przeznaczona jest do wykonywania badania zgodności produktu z wymaganiami normy przez dostawcę lub odbiorcę albo przez obie strony oraz do wykonywania analizy rozjemczej.

Opakowanie średniej próby musi zabezpieczać próbę przed wszelkimi zmianami ilościowymi i jakościowymi. Na opakowaniu umieszcza się następujące informacje:

- nazwę zakładu, oznaczenie produktu;
- wielkość partii;
- nr partii produkcyjnej, datę i miejsce pobierania próbki;
- imię i nazwisko osoby pobierającej próbkę.

5.4. Czystość odczynników

Jeżeli w normach przedmiotowych nie przewidziano inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości cz.d.a.. Do sporządzania roztworów stosować wodę destylowaną lub o równoważnej czystości.

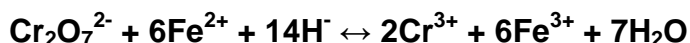
5.5. Opis badań

5.5.1. Sprawdzenie wymagań ogólnych na zgodność z postanowieniami według punktu 3.1 należy przeprowadzić w sposób wizualny.

5.5.2. Oznaczanie zawartości żelaza(II) metodą chromianometryczną

5.5.2.1. Zasada metody

Metoda polega na bezpośrednim miareczkowaniu żelaza(II) mianowanym roztworem dwuchromianu potasu. Reakcję utleniania jonów żelaza(II) przez jony $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ przedstawia równanie:



Powstające w czasie miareczkowania żelazo(III) jest kompleksowane przez dodany kwas fosforowy(V). Koniec miareczkowania rozpoznaje się za pomocą wskaźnika redoks – difenyloaminosulfonianu sodowego.

5.5.2.2. Odczynniki i roztwory

- dwuchromian potasu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, roztwór $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0,05 \text{ mol/dm}^3$;
- mieszanina kwasu siarkowego(VI) i fosforowego(V): do kolby pojemności 1000 cm^3 wlać około 400 cm^3 wody destylowanej, 250 cm^3 kwasu fosforowego(V) cz.d.a. o stężeniu 85% H_3PO_4 i 150 cm^3 kwasu H_2SO_4 cz.d.a. o stężeniu minimum 95%, zmieszać i dopełnić wodą do kreski;
- difenyloaminosulfonian sodowy - 0,2% roztwór wodny.

5.5.2.3. Wykonanie oznaczania

Odważyć około 5 g dobrze uśrednionego siarczanu żelaza(II), próbkę przenieść ilościowo przy pomocy około 100 cm^3 wody destylowanej do kolby miarowej pojemności 250 cm^3 , dodać 3 cm^3 kwasu siarkowego(VI) o stężeniu minimum 95%, dobrze wymieszać i uzupełnić kolbę wodą destylowaną do kreski. Do kolby stożkowej pojemności 250 cm^3 pobrać 25 cm^3 tak przygotowanego roztworu próbki, dodać 50 cm^3 mieszaniny kwasu siarkowego(VI) i fosforowego(V) oraz 10-15 kropli roztworu difenyloaminosulfonianu sodowego. Miareczkować roztworem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ (niezbyt intensywnie mieszając) do uzyskania trwałej barwy fioletowej.

5.5.2.4. Obliczanie zawartości żelaza(II)

Procentową zawartość żelaza(II) (X_1) obliczyć według wzoru:

$$X_1 = \frac{v \cdot n \cdot 0,05585}{m} \cdot \frac{250}{25} \cdot 100 = \frac{v \cdot n}{m} \cdot 55,85$$

w którym:

- v - ilość roztworu $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zużyta do miareczkowania, (cm^3);
- n - stężenie molowe roztworu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (mol/dm^3);
- m - odważka badanej próbki, (g);
- 0,05585 - milirównoważnik Fe.

5.5.2.5. Obliczanie zawartości żelaza(II) w przeliczeniu na $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Procentową zawartość żelaza(II) w przeliczeniu na $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (X_2) obliczyć według wzoru:

$$X_2 = \% \text{Fe(II)} \cdot 4,976 = X_1 \cdot 4,976$$

5.5.2.6 Obliczanie zawartość żelaza(II) w przeliczeniu na $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Procentową zawartość żelaza(II) w przeliczeniu na $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (X_3) obliczyć według wzoru:

$$X_3 = \% \text{Fe(II)} \cdot 3,04 = X_1 \cdot 3,04$$

5.5.2.7 Wynik końcowy oznaczania

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników, co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 1% wyniku niższego.

5.5.3. Oznaczanie zawartości wolnych kwasów w przeliczeniu na H_2SO_4

5.5.3.1. Zasada metody

Metoda polega na wyekstrahowaniu kwasu siarkowego(VI) za pomocą alkoholu etylowego bezwodnego i miareczkowaniu roztworem wodorotlenku sodu wobec mieszaniny wskaźników do zmiany barwy roztworu z fioletowoczerwonej na szarozieloną.

5.5.3.2. Odczynniki i roztwory

a) alkohol etylowy – bezwodny;

b) wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$,

Przygotowanie roztworu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ wodorotlenku sodu z roztworu stężonego:

Odważyć 200 g wodorotlenku sodu, rozpuścić w 200 cm^3 wody, umieścić w naczyniu polietylenowym lub szklanym pokrytym wewnątrz warstwą parafiny lub cerezyny i zamknąć korkiem polietylenowym lub gumowym. Po 2÷3 tygodniach roztwór jest gotowy do użytku. Do kolby stożkowej pojemności 1 dm^3 odmierzyć 900 cm^3 wody destylowanej nie zawierającej dwutlenku węgla, ostrożnie (za pomocą gruszki gumowej) pobrać do pipety wielowymiarowej $8,5 \text{ cm}^3$ klarownego, stężonego roztworu wodorotlenku sodu, ostrożnie wprowadzić roztwór do kolby z wodą. po ostudzeniu roztworu do temperatury pokojowej uzupełnić wodą objętość roztworu w kolbie do 1 dm^3 i zawartość kolby dobrze wymieszać.

c) czerwień metylowa i błękit metylenowy, mieszanina wskaźników przygotowana następująco:

Roztwór czerwieni metylowej: 0,2 g czerwieni metylowej rozpuścić w 100 cm^3 alkoholu etylowego

Roztwór błękitu metylenowego: 0,1 g błękitu metylenowego rozpuścić w 100 cm^3 przy słabym ogrzewaniu

Oba przygotowane roztwory wskaźników wymieszać w stosunku objętościowym 1:1.

5.5.3.3. Wykonanie oznaczania

Odważyć około 5 g próbki z niepewnością 0,01 g, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dodać 50 cm³ alkoholu i wstrząsać w ciągu 5 minut. Następnie zawartość kolby dopełnić alkoholem do kreski, wymieszać i przesączyć przez suchy, twardy sączek do suchego naczynia, odrzucając pierwsze 5÷10 cm³ przesączu. Przesącz powinien być klarowny.

Do kolby stożkowej pojemności 250 cm³ odmierzyć 50,0 cm³ przesączu, dodać 2÷3 krople mieszaniny wskaźników i miareczkować roztworem wodorotlenku sodu do zmiany barwy roztworu z fioletowoczerwonej na szarozieloną.

Miareczkowanie należy przeprowadzić ostrożnie dodając roztwór wodorotlenku sodu po kropli i stale mieszając. Podczas miareczkowania nie wolno dopuścić do strącenia się osadu wodorotlenku żelaza(II).

Zawartość wolnego kwasu siarkowego(VI) - (X_4) obliczyć w procentach według wzoru:

$$X_4 = \frac{V \cdot n \cdot 0,049 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 50} = \frac{V \cdot n \cdot 9,8}{m}$$

w którym:

V - objętość roztworu wodorotlenku sodu zużytego do miareczkowania, cm³;

n - stężenie molowe roztworu wodorotlenku sodu zużytego do miareczkowania, mol/dm³;

m - masa odważki próbki, g;

0,049 - miligramorównoważnik kwasu siarkowego(VI), g.

5.5.3.4. 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.

5.5.4. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie

5.5.4.1. Zasada metody

Metoda polega na rozpuszczaniu próbki w gorącej wodzie, odsączeniu nierozpuszczalnej pozostałości i oznaczaniu wagowym.

5.5.4.2. Odczynniki i roztwory

a) kwas siarkowy(VI) stężony, ($d=1,84$ g/cm³);

b) kwas chlorowodorowy, roztwór 1+1;

c) chlorek baru, roztwór 10% (m/m).

5.5.4.3. Aparatura

Tygiel lub lejek ze spiekem szklanym o średnicy porów 5÷15 μm (G4), wysuszony w temperaturze 105±3°C do stałej masy.

5.5.4.4. Wykonanie oznaczania

Odważyć około 10 g próbki z niepewnością 0,01 g, odważkę przenieść do zlewki pojemności 250 cm³, rozpuścić w 100 cm³ wody z dodatkiem 2 cm³ kwasu siarkowego. Ogrzać w łaźni wodnej do temperatury 80°C i utrzymywać w tym stanie w ciągu 30 minut, mieszając kilkakrotnie zawartość zlewki. Otrzymany roztwór przesączyć przez tygiel lub lejek za spiekem szklanym. Tygiel lub lejek przemyć gorącą wodą do zaniku reakcji na jon siarczanowy (po dodaniu 0,5 cm³ roztworu kwasu chlorowodorowego oraz 1 cm³ roztworu chlorku baru do 5 cm³ przesączu nie pojawia się zmętnienie w ciągu 5 minut). Tygiel lub lejek

z osadem wysuszyć w temperaturze 105±3°C do stałej masy i zważyć z niepewnością 0,0002 g.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie (X_5) obliczyć według wzoru:

$$X_5 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m}$$

w którym:

m_1 - masa tygla z substancjami nierozpuszczalnymi, g;

m_2 - masa tygla, g;

m - masa odważki próbki, g.

5.5.4.5. 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.

5.5.5. Oznaczanie pH 5% wodnego roztworu

5.5.5.1. Zasada metody

Metoda polega na pomiarze siły elektromotorycznej z zastosowaniem elektrody szklanej.

5.5.5.2. Aparatura i odczynniki

- a) pH-metr z elektrodą szklaną;
- b) waga analityczna z rozdzielczością d=0,1 mg;
- c) standardy buforowe o pH = 7 i pH = 4;
- d) mieszadło magnetyczne.

5.5.5.3. Wykonanie oznaczania

Do zlewki pojemności 150 cm³ odważyć 5 g dobrze uśrednionej próbki i dodać 95 cm³ wody. Całość mieszać mieszadłem około 15 minut. Po opadnięciu ewentualnej zawiesiny, włożyć uprzednio wykalibrowaną elektrodę i odczytać wartość pH.

5.5.6. Oznaczanie zawartości dioksyn oraz dioksyn i dioksynopodobnych PCB wykonać zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (WE) nr 152/2009 z 27.stycznia 2009 ustanawiającym metody pobierania próbek i dokonywania analiz do celów urzędowej kontroli pasz (Dz.U. L 54 z 26.02.2009, str.1)

5.5.7. Oznaczanie zawartości Al, As, Ba, Ca, Cd, Mg, Mn, Pb, metodą atomowej spektrometrii emisyjnej

5.5.7.1. Zasada metody

Promieniowanie elektromagnetyczne emitowane przez poszczególne pierwiastki – wzbudzone w plazmie o wysokiej częstotliwości – przechodzi przez układ optyczny, gdzie ulega rozszczepieniu, a jego intensywność jest rejestrowana za pomocą detektora. Sygnały pochodzące z detektora są przetwarzane przez komputer i wyświetlane na monitorze.

5.5.7.2. Odczynniki i aparatura

- a) spektrometr emisyjny z plazmą indukcyjnie sprzężoną;
- b) podstawowe roztwory wzorcowe pierwiastków - Al, As, Ba, Ca, Cd, Mg, Mn, Pb, każdy o stężeniu 1000 mg/dm^3 , z których wykonuje się cztery zestawy roboczych roztworów wzorcowych:

I zestaw wielopierwiastkowych roztworów wzorcowych:

$$c(\text{Al, Cd, Mn, Pb}) = 0,1 \text{ mg/dm}^3,$$
$$c(\text{Al, Cd, Mn, Pb}) = 0,3 \text{ mg/dm}^3$$

II zestaw wielopierwiastkowych roztworów wzorcowych:

$$c(\text{As}) = 0,1 \text{ mg/dm}^3 \text{ i } c(\text{As}) = 0,3 \text{ mg/dm}^3$$

III zestaw wielopierwiastkowych roztworów wzorcowych $c(\text{Ca, Mg})$:

$$c(\text{Ca}) = 0,1 \text{ mg/dm}^3 \text{ i } c(\text{Mg}) = 0,5 \text{ mg/dm}^3,$$
$$c(\text{Ca}) = 0,3 \text{ mg/dm}^3 \text{ i } c(\text{Mg}) = 2,0 \text{ mg/dm}^3;$$

IV dwa jednopierwiastkowe roztwory wzorcowe:

$$c(\text{Ba}) = 0,1 \text{ mg/dm}^3 \text{ i } c(\text{Ba}) = 0,3 \text{ mg/dm}^3;$$

- c) ślepa próba odczynnikowa;
- d) waga analityczna z rozdzielczością $d = 0,1 \text{ mg}$;
- e) elektryczna płyta grzejna;
- f) roztwór kwasu chlorowodorowego (1+1);
- g) woda destylowana.

5.5.7.3. Wykonanie oznaczania

Do zlewki pojemności 150 cm^3 odważyć około 2 g dobrze uśrednionej próby siarczanu żelaza(II), dodać 10 cm^3 roztworu kwasu chlorowodorowego (1+1). Zawartość zlewki rozpuścić na gorąco. Po 5 minutach gotowania dodać około 40 cm^3 wody i zostawić na płycie grzejnej przez kolejne 5 minut. Roztwór w zlewce powinien być klarowny. Po ostudzeniu roztwór przenieść ilościowo do kolby miarowej pojemności 100 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

Do oznaczeń magnezu, manganu i wapnia pobrać pipetą 5 cm^3 przygotowanego roztworu do kolby miarowej pojemności 500 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Zmierzyć zawartość pierwiastków bezpośrednio w przygotowanych roztworach, stosując metodę krzywej wzorcowej.

W oznaczaniu pierwiastków śladowych interferencje spektralne mogą być powodem niedokładności, a nawet błędnych wyników oznaczeń. Wtedy, jeżeli jest to możliwe, należy wybrać inną długość fali dla oznaczanego pierwiastka lub zastosować technikę korekcji wieloczynnikowego dopasowania spektralnego.

W tabelicy 6 zestawiono zalecane długości fal do oznaczania poszczególnych pierwiastków.

Tablica 6

| Pierwiastek | Długość fali, nm | Pierwiastek | Długość fali, nm |
|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| Al | 308,215; 396,152 | Mg | 279,079; 279,553; 285,213 |
| As | 193,696; 197,197; 189,042 | Mn | 257,610; 293,306 |
| Ba | 233,527; 455,403; 493,409 | Pb | 220,353; 283,306 |
| Ca | 315,887; 317,933; 393,336 | Cd | 226,502; 228,802; 214,438 |

Przed rozpoczęciem właściwych pomiarów, powtórnie przeanalizować wzorzec, traktując go jak próbkę i upewnić się, czy wartość stężenia nie odbiega od rzeczywistej wartości więcej niż 5 %. Przed wprowadzeniem próbki układ przepłukać roztworem ślepej próby odczynnikowej.

5.5.7.4. Obliczanie zawartości związków magnezu w przeliczeniu na $MgSO_4 \cdot H_2O$

Zawartość $MgSO_4 \cdot H_2O$ (X_6) w % obliczyć według wzoru:

$$X_6 = \% Mg \cdot 5,69$$

5.5.7.5. Obliczanie zawartości związków magnezu w przeliczeniu na $MgSO_4$

Zawartość $MgSO_4$ (X_7) w % obliczyć według wzoru:

$$X_7 = \% Mg \cdot 4,95$$

5.5.7.6. Obliczanie zawartości innych soli nieorganicznych (Al, Ba, Ca, Mn w przeliczeniu na siarczany)

Zawartość $Al_2(SO_4)_3$ (X_8) w % obliczyć według wzoru:

$$X_8 = \% Al \cdot 6,34$$

Zawartość $BaSO_4$ (X_9) w % obliczyć według wzoru:

$$X_9 = \% Ba \cdot 1,70$$

Zawartość $CaSO_4$ (X_{10}) w % obliczyć według wzoru:

$$X_{10} = \% Ca \cdot 3,40$$

Zawartość $MnSO_4$ (X_{11}) w % obliczyć według wzoru:

$$X_{11} = \% Mn \cdot 2,75$$

5.5.7.7. Wyznaczanie zawartości As, Ba, Cd, Pb,

Zawartość poszczególnych pierwiastków w produkcie odczytuje się bezpośrednio z komputera, który stanowi integralną część aparatu do oznaczania tych wielkości.

5.5.7.8. 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.

5.5.8. Oznaczanie zawartości Hg metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

5.5.8.1. Zasada metody

Metoda polega na uwalnianiu rtęci z jej związków i przeprowadzaniu do formy atomowej przy wykorzystaniu techniki amalgamacji, a następnie oznaczaniu jej ilości metodą spektrometrii atomowej. Najważniejszą zaletą metody jest brak konieczności wcześniejszej mineralizacji próbki.

Próbka w postaci stałej lub ciekłej (w ilości 100 mg lub 300 μl^4) jest wprowadzana do aparatu, gdzie ulega wysuszeniu i spaleniu w strumieniu tlenu. Uwolnione pary rtęci przechodzą przez kolumnę katalityczną i zostają wyłapane przez amalgamator. Następnie rtęć jest uwalniana z amalgamatora i mierzona w kuwetach pomiarowych metodą spektrometrii atomowej przy długości fali 254 nm. Wynik jest wyświetlany na ekranie komputera.

5.5.8.2. Odczynniki i aparatura

- a) analizator rtęci AMA 254;
- b) waga analityczna z rozdzielczością $d = 0,1 \text{ mg}$;
- c) kuwety niklowe (łódeczki);
- d) roztwór wzorcowy rtęci o stężeniu $0,1 \text{ mg/dm}^3$;
- e) próba ślepa (woda destylowana).

5.5.8.3. Wykonanie oznaczania

Postępować zgodnie z instrukcją dostarczoną przez producenta aparatu. Do łódeczki odważyć maksymalnie 0,3 g próbki.

Przed każdą analizą sprawdzić kalibrację – ustawić parametry analityczne stosowane do mierzonej próbki: (czas suszenia – 100 s, czas mineralizacji – 200 s, czas oczekiwania – 50 s) i wprowadzić do aparatu 100 μl roztworu wzorcowego rtęci o stężeniu $0,1 \text{ mg/dm}^3$. Różnica między wartością wzorcową a odczytaną przez aparat nie powinna przekraczać 10 %. Następnie wykonać test ślepej próby. Typowa wartość ślepej próby powinna być mniejsza niż $0,05 \text{ ng Hg}$.

Wyniki analiz zawartości rtęci są transmitowane do komputera PC, przetwarzane i wyświetlane na monitorze.

⁴ $1\mu\text{l}=1\cdot 10^{-6} \text{ dm}^3$

5.5.8.4. 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.

5.5.9. Oznaczanie zawartości tytanu metodą spektrofotometryczną

5.5.9.1. Zasada metody

Metoda polega na utworzeniu w środowisku kwaśnym żółtego kompleksu jonów tytanowych z nadtlenkiem wodoru.

5.5.9.2. Odczynniki i roztwory

- spektrofotometr i kuweta o grubości 1 cm;
- nadtlenek wodoru H_2O_2 , roztwór 3% (m/m);
- kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 , roztwór (1+1);
- kwas siarkowy(VI), stężony H_2SO_4 , $d=1,84 \text{ g/cm}^3$;
- kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 , roztwór 20% (m/m);
- kwas fosforowy(V), stężony H_3PO_4 , $d=1,71 \text{ g/cm}^3$;
- roztwór wzorcowy tytanu o stężeniu $1 \text{ cm}^3 = 0,1 \text{ mg Ti}$:

10 cm^3 podstawowego roztworu wzorcowego, o stężeniu $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mg Ti}$, rozcieńczyć 20% roztworem kwasu siarkowego(VI) w kolbce miarowej pojemności 100 cm^3 .

5.5.9.3. Wykreślenie krzywej wzorcowej

Do kolbek miarowych pojemności 50 cm^3 odmierzyć kolejno, biuretą 3; 5; 7; 10 i 12 cm^3 roztworu wzorcowego. Zawartość kolbek rozcieńczyć wodą do objętości 25 cm^3 , dodać 5 cm^3 roztworu kwasu siarkowego(VI) (1+1), 1 cm^3 stężonego kwasu fosforowego(V) i 5 cm^3 roztworu nadtlenu wodoru. Całość dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Zmierzyć absorbancję barwnych roztworów przy długości fali 410 nm, stosując wodę jako odnośnik. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

5.5.9.4. Wykonanie oznaczania

Do zlewki pojemności 250 cm^3 odważyć około 5 g próby, dodać 50 cm^3 wody i 10 cm^3 roztworu kwasu siarkowego(VI) (1+1). Zawartość zlewki rozpuścić na gorąco. Po ostudzeniu przenieść ilościowo do kolby miarowej pojemności 250 cm^3 , uzupełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać. Do kolbki miarowej pojemności 50 cm^3 pobrać pipetą 25 cm^3 roztworu, dodać 5 cm^3 kwasu siarkowego(VI) (1+1), 1 cm^3 kwasu fosforowego(V), 5 cm^3 roztworu nadtlenu wodoru i dopełnić wodą do kreski. Równolegle przygotować ślepą próbę odczynnikową. Zmierzyć absorbancję barwnych roztworów przy długości fali 410 nm.

Zawartość procentową TiO_2 (X_{12}) obliczyć według wzoru:

$$X_{12} = \frac{a \cdot 250 \cdot 1,67 \cdot 100}{g \cdot 25 \cdot 1000} = \frac{a}{g} \cdot 1,67$$

w którym:

a - zawartość Ti odczytana z krzywej wzorcowej, mg;

g - odważka badanej próbki, g;

1,67 - przelicznik Ti na TiO_2 .

5.5.9.5. 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.

5.5.10. Oznaczanie gęstości nasypowej

Wykonać zgodnie z normą ZN-ZChP-1032:2012 punkt 6.1 i 6.3_

5.5.11. Oznaczanie pozostałości na sicie

5.5.11.1. Wykonanie badania

Czyste i suche sito 0,125 mm ułożyć na denku, tak aby obudowy sit przylegały do siebie. Odważyć próbkę 100 g z niepewnością 0,01 g i na górne sito przenieść bez strat odważony materiał. Wierzchnie sito przykryć pokrywą i uruchomić wstrząsarkę na okres 3 minut. Po zakończeniu przesiewania przenieść ilościowo materiał z sit na uprzednio wyczyszczone i zważone pojemniki, a następnie zważyć je wraz z zawartością z niepewnością 0,01 g

5.5.11.2 Obliczanie wyników

Odsiew lub przesiew materiału (X_{13}) obliczyć w procentach według wzoru

$$X_{13} = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

w którym:

m_1 – masa odsiewu lub przesiewu,

m – masa próbki.

5.6. Zasady zapisywania wyników

Wynik pomiaru (obliczenia) zaokrąglić do takiej samej liczby znaków, jaką ma liczba wyrażająca wymaganie według punktu 3.2. Na podstawie porównania tak zaokrąglonej liczby wyrażającej wynik pomiaru (obliczenia) z liczbą określającą wymaganie wnioskuje się o zgodności lub niezgodności wyniku z wymaganiem.

5.7. Ocena wyników badań

Partię produktu należy uznać za zgodną z wymaganiami normy, jeśli wyniki próbki pobranej według punktu 5.3, odpowiadają wymaganiom podanym w rozdziale 3.

5.8. Zaświadczenie producenta o wynikach badań

Producent jest zobowiązany przedstawić zaświadczenie zgodności każdej partii produktu z wymaganiami normy określonymi w punkcie 3.2 lub z odrębnymi wymaganiami kontraktowymi.

KONIEC