 Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.	NORMA ZAKŁADOWA	ZN-ZChP 338:2016 zamiast ZN-ZChP 338:2010	
	Sole nieorganiczne. SIARCZAN ŻELAZA(II) - FESPOL®	Data:	
		sporządzenia	aktualizacji
	02.08.2016	-	

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. z 2006, Nr 114, poz.1045, z późn. zm.)

Rozporządzenie (WE) nr 1831/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 22 września 2003 r. w sprawie dodatków stosowanych w żywieniu zwierząt (Dz. Urz. WE L 268 z 18.10.2003, s.29, z późn. zm.)

Rozporządzenie (WE) Nr 183/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 stycznia 2005 r. ustanawiające wymagania dotyczące higieny pasz (Dz. Urz. WE L 35 z 08.02.2005, s.1, z późn. zm.)

Dyrektywa 2002/32/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 7 maja 2002 r. w sprawie niepożądanych substancji w paszach zwierzęcych (Dz. Urz. WE L 140 z 30.05.2002, s.10, z późn. zm.)

Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 6 lutego 2012 r. w sprawie zawartości substancji niepożądanych w paszach (Dz. U. z 2012, Nr 203, z późn. zm.)

Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 16 marca 2007 r. w sprawie ustalania krajowego numeru referencyjnego (Dz. U. z 2007, Nr 58, poz. 394)

Rozporządzenie Komisji (WE) nr 152/2009 z dnia 27 stycznia 2009 r. ustanawiające metody pobierania próbek i dokonywania analiz do celów urzędowej kontroli pasz (Dz. Urz. WE L 54, s.1, z późn. zm.)

Zalecenie Komisji z dnia 11 października 2004 r. w sprawie monitorowania poziomu tła dioksyn i dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (PCB) w paszach (Dz.U. UE L 321, poz. 38)

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2012 r. w sprawie oznakowania opakowań substancji niebezpiecznych i mieszanin niebezpiecznych oraz niektórych mieszanin (Dz. U. z 2012, Nr 445, z późn. zm.)

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. 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. Urz. WE L 353 z 31.12.2008, s.1, z późn. zm.)

Rozporządzenie Komisji (UE) nr 589/2014 z dnia 2 czerwca 2014 r. ustanawiające metody pobierania i analizy próbek do celów kontroli poziomów dioksyn, dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli i niedioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli w niektórych środkach spożywczych oraz uchylające rozporządzenie (UE) nr 252/2012 (Dz. Urz. WE L 2014.164.18)

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

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

PN-EN 1236:1999 Nawozy - Oznaczanie gęstości nasypowej (luźnej)

PN-EN 1237:2000 Nawozy - Oznaczanie gęstości nasypowej (utręśionej)

PN-EN ISO 780:2016-03 Opakowania - Opakowania transportowe - Symbole graficzne stosowane na opakowaniach, przy ich przemieszczaniu i magazynowaniu

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

W zależności od końcowego przeznaczenia produktu gatunki suszone - FESPOL® 20 i FESPOL® 28 mogą być oferowane z antyzbrylaczem (cement, nawozy, pasze, tynki, itp.) lub bez (wszystkie zastosowania roztworowe: produkcja flokulantów, pigmentów, syntezy związków żelaza, itp.).

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

2.2. Oznaczenie

Każde opakowanie jednostkowe produktu powinno być oznakowane w sposób widoczny, wyraźnie czytelny i nieusuwalny, 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 1272/2008z 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.

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 paszowym 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 dostawie 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).

Dopuszcza się inny sposób oznakowania w uzgodnieniu z odbiorcą produktu, o ile nie narusza on obowiązujących wymagań prawnych.

2.2.1. Przykład oznaczenia (ograniczony do części identyfikującej produkt)

SIARCZAN ŻELAZA(II) JEDNOWODNY
FESPOL® 28

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne

W zależności od gatunku produkt powinien mieć barwę od jasnozielonej do kremowej, postać pylistą do drobnokrystalicznej, bez zbryleń i zanieczyszczeń mechanicznych.

Dla gatunków suszonych dopuszcza się nietrwale 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) pH 5%-owego roztworu	2,0 ÷ 4,0	2,5 ÷ 4,0	2,5 ÷ 4,0	2,0 ÷ 3,5
h) pozostałość na sicie 0,125 mm, co najwyżej, % m/m	-	-	-	50

* dotyczy wyłącznie gatunków oferowanych bez dodatku antyzbrylacza

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, g/cm ³ , w granicach	0,9±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1
b) gęstość nasypowa utręszona, g/cm ³ , w granicach	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	-	0,5	0,5	0,3
d) zawartość związków magnezu w/p na MgSO ₄ ·H ₂ O, co najwyżej, % m/m	-	-	-	10,0
e) zawartość związków magnezu w/p na MgSO ₄ , co najwyżej, % m/m	-	6,0	5,0	-
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 bezwodne), co najwyżej % m/m	-	0,5	0,5	1,0

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

Parametry deklarowane z uwzględnieniem rodzaju zastosowania wg tablicy 3:

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*
3	Zawartość As, co najwyżej, mg/kg	nie określa się	30	30	30	30*	30*
4	Zawartość Ba, co najwyżej, mg/kg	nie określa się	500	600	1000	600	1000
5	Zawartość Cd, co najwyżej, mg/kg	nie określa się	10	10	10	10*	10*
6	Zawartość Hg, co najwyżej, mg/kg	nie określa się	0,3	0,3	0,5	0,1	0,1
7	Zawartość Mn, co najwyżej, mg/kg	nie określa się	600	600	1000	600	900
8	Zawartość Pb, co najwyżej, mg/kg	nie określa się	100	100	100	100*	100*

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 PCB28, PCB 52, PCB 138, PCB 153, 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

Metody badań, z podziałem na zastosowania przemysłowe i paszowe zestawiono w tablicy 4:

Tablica 4

Rodzaj zastosowania	Gatunek	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 nasykowa	j) zawartość związków tytanu w/p na TiO_2	j) zawartość innych soli nieorganicznych (Al, Ba, Ca, Mn w/p na siarczany bezwodne)	k) zawartość dioksyn i dioksynopodobnych	l) 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	5.5.5	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	5.5.5	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	5.5.3	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	5.5.5	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	5.5.3	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 w kontenery elastyczne o pojemności od 500 kg do 1200 kg z dopuszczalną tolerancją $\pm 1\%$ deklarowanej wagi.

Dodatkowo suszony siarczan żelaza(II) w gatunkach FESPOL® 20 oraz FESPOL® 28 po uzgodnieniu z odbiorcą może być wysyłany także w autocysternach luzem. Autocysterny muszą być czyste i suche.

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. Należy utrzymywać produkt z dala od źródeł ciepła i ognia. Ze względu na ryzyko wtórnej aglomeracji produktu zabrania się piętrenia jednostek ładunkowych w trakcie przechowywania.

Dodatkowo 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 się opakowań oraz ich wzajemnym uszkodzeniem.

W przewozie środkami transportowymi odbiorcy lub przewoźnika działającego na bezpośrednie zlecenie odbiorcy, odpowiedzialność za ewentualne pogorszenie jakości produktu podczas transportu 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, przeladunku lub załadunku przebiegających w równomiernym tempie (stała ilość produktu ładowanego w ciągu jednostki czasu). Próbki pierwotne, o masie, co najmniej 200 g, należy pobrać poprzez automatyczne lub ręczne odsypywanie produktu do przeznaczonego do tego celu naczynia. 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, liczbę 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 próbek;
- imię i nazwisko osoby pobierającej próbkę.

W przypadku produktów dla zastosowań paszowych próbki należy pobierać zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (WE) nr 152/2009 z dnia 27 stycznia 2009 r. (Dz.U. UE L 54, poz. 1, z 26.02.2009)

5.4. Czystość odczynników

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

5.5. Opis badań

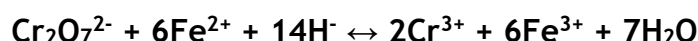
5.5.1. Sprawdzenie wymagań ogólnych

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 jony żelaza(III) są 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 o stężeniu 0,05N;
- 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%, zawartość kolby wymieszać, dopełnić wodą do kreski i ponownie wymieszać;
- 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 o pojemności 250 cm^3 , dodać 3 cm^3 kwasu siarkowego(VI) o stężeniu minimum 95%, dobrze wymieszać i uzupełnić kolbę wodą destylowaną do kreski. Zawartość kolby ponownie wymieszać, po czym do kolby stożkowej o pojemności 250 cm^3 pobrać 10 cm^3 tak przygotowanego roztworu, dodać 50 cm^3 mieszaniny kwasu siarkowego(VI) i fosforowego(V) oraz 10-15 kropli roztworu difenyloaminosulfonianu sodowego. Miareczkować 0,05N roztworem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (niezbyt intensywnie mieszając) do uzyskania trwałej barwy fioletowej.

5.5.2.4. Obliczanie zawartości żelaza(II)

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

$$X_1 = \frac{v \cdot n \cdot 0,05585}{m} \cdot \frac{250}{10} \cdot 100$$

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 normalne roztworu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

m - odważka badanej próbki, (g);

0,05585 - milirównoważnik Fe.

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

Procentową zawartość jonów 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 zawartości jonów żelaza(II) w przeliczeniu na $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Procentową zawartość jonów 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 szarzieloną.

5.5.3.2. Odczynniki i roztwory

a) alkohol etylowy - bezwodny;

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

c) czerwień metylowa i błękit metylowy, mieszanina wskaźników przygotowana zgodnie z poniższymi wytycznymi:

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 ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm³, dodać 50 cm³ alkoholu i wstrząsać przez 5 minut. Następnie zawartość kolby dopełnić alkoholem do kreski, wymieszać i przesączyć przez suchy, twardy sączonek do suchego naczynia, odrzucając pierwsze 5÷10 cm³ przesączonek. Przesączonek powinien być klarowny.

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

Miareczkowanie należy przeprowadzić ostrożnie dodając po kropli roztwór wodorotlenku sodu 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 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 solny, roztwór 1+1;

c) chlorek baru, roztwór 10% (m/m).

5.5.4.3. Aparatura

Tygiel lub lejek ze spiekami 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 ilościowo do zlewki o 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. Osad przemyć gorącą wodą do zaniku reakcji na jon siarczanowy (po dodaniu 0,5 cm³ roztworu kwasu solnego oraz 1 cm³ roztworu chlorku baru do 5 cm³ przesącza nie powinno się pojawić zmętnienie w ciągu 5 minut), po czym 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 potencjometryczna pomiaru pH polega na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa złożonego z elektrody szklanej (elektroda wskaźnikowa) i elektrody odniesienia (elektroda referencyjna) zanurzonych w badanym roztworze.

5.5.5.2. Aparatura i odczynniki

- pehametr ze zintegrowaną elektrodą szklaną;
- waga analityczna o rozdzielczości $d=0,1$ mg;
- standardy buforowe o $\text{pH} = 7$ i $\text{pH} = 4$;
- mieszadło magnetyczne.

5.5.5.3. Wykonanie oznaczania

Do zlewki o pojemności 150 cm³ odważyć 5 g dobrze uśrednionej próbki i dodać 95 cm³ wody. Całość mieszać za pomocą mieszadła około 15 minut. Po opadnięciu ewentualnej zawiesiny, włożyć uprzednio wykalibrowaną elektrodę i z dokładnością 0,1 jednostki odczytać wartość pH.

5.5.6. Oznaczanie zawartości dioksyn oraz dioksyn i dioksynopodobnych PCB należy wykonać zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (UE) nr 589/2014 z dnia 2 czerwca 2014 r. (Dz. Urz. WE L 164 z 2014, s.18)

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 selektywnego detektora. Sygnały pochodzące z detektora są przetwarzane przez oprogramowanie komputerowe, a wynik wyświetlany 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/dm³, 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(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 o rozdzielczości $d = 0,1 \text{ mg}$;
- e) elektryczna płyta grzejna;
- f) roztwór kwasu solnego (1+1);
- g) woda destylowana.

5.5.7.3. Wykonanie oznaczania

Do zlewki o pojemności 150 cm³ odważyć około 2 g dobrze uśrednionej próby siarczanu żelaza(II), dodać 10 cm³ roztworu kwasu solnego (1+1). Zawartość zlewki rozpuścić na gorąco. Po 5 minutach gotowania dodać około 40 cm³ wody i pozostawić na płycie grzejnej przez kolejne 5 minut. Roztwór w zlewce powinien być klarowny. Po ostudzeniu roztwór przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

Do oznaczeń magnezu, manganu i wapnia pobrać pipetą 5 cm³ przygotowanego roztworu do kolby miarowej pojemności 500 cm³, 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. W takich przypadkach, 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 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 w/w pierwiastków w badanej próbce nie wymaga przeliczeń i jest generowana bezpośrednio przez oprogramowanie spektrometru.

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 zawartości 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 spalaniu w strumieniu tlenu. Uwolnione pary rtęci przechodzą przez kolumnę katalityczną i zostają wyłapane przez amalgamator. Następnie rtęć jest uwalniana z amalgamatu 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 $d = 0,1$ mg;
- c) kuwety niklowe (łódeczki);
- d) roztwór wzorcowy rtęci o stężeniu $0,1$ mg/dm³;
- e) próba ślepa (woda destylowana).

5.5.8.3. Wykonanie oznaczania

Należy postępować zgodnie z instrukcją dostarczoną przez producenta analizatora rtęci.

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 $0,1$ mg/dm³. 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 $0,05$ ng Hg.

Do kuwety niklowej (łódeczki) odważyć maksymalnie $0,3$ g próbki. Wykonać pomiar i odczytać wynik generowany przez oprogramowanie analizatora.

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 i pomiarze absorbancji barwnego roztworu przy długości fali 410 nm.

5.5.9.2. Odczynniki i roztwory

- a) spektrofotometr i kuweta o grubości 1 cm;
- b) nadtlenek wodoru H₂O₂, roztwór 3% (m/m);
- c) kwas siarkowy(VI) H₂SO₄, roztwór (1+1);
- d) kwas siarkowy(VI) stężony H₂SO₄, d=1,84 g/cm³;
- e) kwas siarkowy(VI) H₂SO₄, roztwór 20% (m/m);
- f) kwas fosforowy(V) stężony H₃PO₄, d=1,71 g/cm³;
- g) roztwór wzorcowy tytanu o stężeniu 1cm³ = 0,1 mg Ti:

10 cm³ podstawowego roztworu wzorcowego, o stężeniu 1 cm³ = 1 mg Ti, rozcieńczyć 20% roztworem kwasu siarkowego(VI) w kolbce miarowej o pojemności 100 cm³.

5.5.9.3. Wykreślenie krzywej wzorcowej

Do kolbek miarowych o pojemności 50 cm³ odmierzyć pipetą kolejno, 3; 5; 7; 10 i 12 cm³ roztworu wzorcowego. Zawartość kolbek rozcieńczyć wodą do objętości 25 cm³, dodać 5 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI) (1+1), 1 cm³ stężonego kwasu fosforowego(V) i 5 cm³ roztworu nadtlenku 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 o pojemności 250 cm³ odważyć około 5 g próby, dodać 50 cm³ wody i 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI) (1+1). Zawartość zlewki rozpuścić na gorąco. Po ostudzeniu przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 cm³, uzupełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać. Do kolbki miarowej o pojemności 50 cm³ pobrać pipetą 25 cm³ roztworu, dodać 5 cm³ kwasu siarkowego(VI) (1+1), 1 cm³ kwasu fosforowego(V), 5 cm³ roztworu nadtlenku wodoru i dopełnić wodą do kreski. Zawartość kolbki dokładnie wymieszać. Równolegle przygotować ślepą próbę odczynnikową. Zmierzyć absorbancję barwnych roztworów przy długości fali 410 nm.

Zawartość procentową TiO₂ (X₁₂) 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 TiO₂.

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

Oznaczanie gęstości nasypowej luźnej wykonać zgodnie z normą PN-EN 1236:1999; natomiast gęstości nasypowej utrzęsionej zgodnie z normą PN-EN 1237:2000.

5.5.11. Oznaczanie pozostałości na sicie

Oznaczenie pozostałości na sicie wykonać zgodnie z normą PN-ISO 2591-1:2000, stosując wspomaganie kulkami (np. agatowymi) zapobiegającymi sklejeniu się przesiewanego materiału z sitem.

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 przenieść bez strat na górne sito. Wierzchnie sito przykryć pokrywą i uruchomić wstrząsarkę na 3 minuty. 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. Ocena wyników badań

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

5.7. 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.