

PRODUKTY NIEORGANICZNE	NORMA BRANŻOWA	<b>BN-74</b> <b>6016-40</b>
	<b>Siarczan cynkowy techniczny</b>	
	Grupa katalogowa X 14 <sup>1)</sup>	

**1. WSTĘP**

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest siarczan cynkowy techniczny otrzymywany w wyniku działania kwasu siarkowego na wodorotlenek cynkowy lub na pyły polimetaliczne zawierające tlenek cynkowy. Głównym składnikiem siarczanu cynkowego jest związek chemiczny o wzorze  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  i masie cząsteczkowej 287,55.

**1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy.** Siarczan cynkowy techniczny stosowany jest do cynkowania przedmiotów żelaznych metodą galwanizacyjną, w produkcji farb i pigmentów cynkowych (np. litopon), do otrzymywania bardzo czystego cynku elektrolitycznego, w przemyśle tekstylnym jako zaprawa dla barwników alizarynowych i siarkowych, do obciążania bawełny oraz przy drukowaniu tkanin.

**1.3. Normy związane**

- PN-67/C-04500 Produkty chemiczne. Wytyczne pobierania i przygotowywania próbek
- PN-54/C-04517 Chemiczne badania i próby. Oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie w produktach chemicznych
- PN-68/C-04521 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości żelaza
- PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników, roztworów pomocniczych oraz roztworów do kolorimetrii i nefelometrii
- PN/C-60010 Chemiczne badania i próby. Przyrządy do pobierania próbek. Zgłębniki do produktów sypkich i w kawałkach
- PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb
- PN-68/C-79027 Opakowania transportowe. Worki papierowe. Szeregi wymiarowe
- PN-70/P-79005 Opakowania transportowe. Worki papierowe

**2. PODZIAŁ I OZNACZANIE**

**2.1. Gatunki.** W zależności od zawartości głównego składnika i zanieczyszczeń rozróżnia się dwa gatunki produktu oznaczone cyframi rzymskimi: I i II.

<sup>1)</sup> Symbol wg SWW: 1221-356.

**2.2. Przykład oznaczenia siarczanu cynkowego technicznego gatunku I:**

SIARCZAN CYNKOWY TECHNICZNY I BN-74/6016-40

**3. WYMAGANIA**

**3.1. Wymagania ogólne.** Siarczan cynkowy techniczny powinien mieć postać bezbarwnych kryształów, łatwo rozpuszczalnych w wodzie.

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

Tablica 1

Wymagania	Gatunki	
	I	II
a) Zawartość siarczanu cynkowego w przeliczeniu na $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , %, nie mniej niż	99	98
b) Zawartość żelaza w przeliczeniu na $Fe^{3+}$ , %, nie więcej niż	0,03	0,08
c) Zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie, %, nie więcej niż	0,02	0,1
d) Zawartość kwasu siarkowego, %, nie więcej niż	0,05	0,1
e) Miedzi i ołowiu	nie zawiera wg badania 5.4.6	

**4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT**

**4.1. Pakowanie.** Siarczan cynkowy techniczny należy pakować do worków papierowych czterowarstwowych z podwójną wkładką asfaltową zgodnie z PN-70/P-79005. Worki mogą być otwarte klejone lub otwarte szyte o wymiarach zgodnych z PN-68/C-79027 o zawartości 50 kg netto. W porozumieniu z odbiorcą dopuszcza się inny rodzaj opakowania gwarantujący jakość produktu. Worki należy zamykać sposobem zawiązania zgodnie z PN-68/C-79027.

Na opakowaniu należy umieścić trwały napis zawierający co najmniej:

- nazwę lub znak wytwórni,
- oznaczenie wg 2.2,
- numer partii,
- datę produkcji,
- masę brutto i netto.

Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego

Ustanowiona przez Naczelnego Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego dnia 11 lutego 1974 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 października 1974 r.

(Dz. Norm. i Miar nr 17/1974 poz. 57 )

W przypadku stosowania paletyzacji jednostki ładunkowe należy formować na paletach o wymiarach  $800 \times 1200$  mm. Ładunek na palecie powinien być zabezpieczony przed przesuwaniem się i deformacją.

**4.2. Przechowywanie.** Siarczan cynkowy techniczny należy przechowywać w pomieszczeniach krytych i suchych, o wentylacji naturalnej.

**4.3. Transport.** Siarczan cynkowy techniczny należy przewozić krytymi środkami transportu zabezpieczając go przed wilgocią.

## 5. BADANIA

### 5.1. Rodzaje badań

- sprawdzanie wyglądu (3.1),
- oznaczanie zawartości siarczanu cynkowego (3.2 a),
- oznaczanie zawartości żelaza (3.2 b),
- oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie (3.2 c),
- oznaczanie zawartości wolnego kwasu siarkowego (3.2 d),
- sprawdzanie nieobecności miedzi i ołowiu (3.2 e).

Sprawdzanie nieobecności miedzi i ołowiu przeprowadza się na życzenie odbiorcy.

**5.2. Wielkość partii.** Partię produktu stanowi najwyżej 20 t siarczanu cynkowego technicznego jednego gatunku, przeznaczanego dla jednego odbiorcy.

**5.3. Pobieranie próbek.** Przy pobieraniu próbek należy stosować zasady podane w PN-67/C-04500. Z każdej partii produktu podlegającej odbiorowi, w zależności od liczności partii, należy pobrać losowo liczbę opakowań wg tabl. 3.

Tablica 2

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

Z każdego wylosowanego opakowania należy pobrać dwie próbki pierwotne, każda o masie co najmniej 100 g. Próbki należy pobierać zgłębnikiem 5 o długości  $L = 750$  i  $L_1 = 100$  mm wg PN/C-60010 z górnej, środkowej i dolnej partii produktu w opakowaniu. Pobrane próbki pierwotne należy połączyć na czystym miejscu zabezpieczającym produkt przed zanieczyszczeniem. Otrzymaną w ten sposób próbkę ogólną miesza się dokładnie i zmniejsza do wielkości wymaganej dla średniej próbki laboratoryjnej. Masa średniej próbki laboratoryjnej nie powinna być mniejsza niż 500 g.

Pakowanie i przechowywanie średniej próbki laboratoryjnej wg PN-67/C-04500 p. 6.1 ÷ 6.3. Próbkę rozjemczą przechowywać przez 2 miesiące.

### 5.4. Opis badań

**5.4.1. Sprawdzanie wyglądu** polega na wzrokowym sprawdzeniu postaci i barwy produktu na zgodność z 3.1.

#### 5.4.2. Oznaczanie zawartości siarczanu cynkowego

**5.4.2.1. Zasada oznaczania.** Rozpuszczenie próbki w wodzie i miareczkowanie cynku roztworem wersenianu dwusodowego w obecności oranżu ksylenolowego jako wskaźnika.

#### 5.4.2.2. Odczynniki i roztwory

- Amoniak cz.d.a. (0,96) i roztwór 1 + 1.
- Bufor octanowy o pH 6,0 - 6,1: 80 g octanu sodowego bezwodnego cz.d.a. rozpuścić w wodzie, dodać  $1,6 \text{ cm}^3$  kwasu octowego lodowatego i uzupełnić wodą do objętości  $1 \text{ dm}^3$ . pH roztworu sprawdzić na pehametrze.
- Oranż ksylenolowy: 1 g oranżu ksylenolowego rozetrzeć dokładnie z 100 g azotanu potasowego cz.d.a.
- Oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.

e) Wersenian dwusodowy, roztwór 0,05m: 18,6 g soli dwusodowej dwuwodnej kwasu wersenowego rozpuścić na gorąco w wodzie, roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności  $1 \text{ dm}^3$ , a następnie uzupełnić wodą do kreski.

f) Wzorcowy roztwór siarczanu cynkowego, roztwór 0,05m: 3,2690 g cynku metalicznego elektrolitycznego rozpuścić w  $50 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu solnego (1 + 1) w zlewce, następnie ostudzić, ostrożnie dodać  $50 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego (1+1) i odparować do dymów kwasu siarkowego. Pozostałość rozpuścić w wodzie, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności  $1 \text{ dm}^3$  i uzupełnić wodą do kreski.

**5.4.2.3. Nastawianie miana wersenianu dwusodowego.** Odmierzyć biuretą  $25 \text{ cm}^3$  roztworu siarczanu cynkowego (5.4.2.2 f) do kolby stożkowej pojemności  $200 \div 300 \text{ cm}^3$ , dodać  $25 \text{ cm}^3$  wody, 1 kroplę oranżu metylowego i z pipety dodawać kroplami amoniak do zmiany barwy na żółtą. Następnie dodać  $20 \text{ cm}^3$  buforu octanowego, niewielką ilość oranżu ksylenolowego i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy z fioletoworóżowej na cytrynowożółtą.

Miano wersenianu dwusodowego (T) obliczyć wg wzoru

$$T = \frac{25 \cdot m}{1000 \cdot V}$$

w którym:

m - masa cynku metalicznego odważona do przygotowania roztworu wzorcowego siarczanu cynkowego, g,

V - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zu-

żytego do miareczkowania roztworu wzorcowego siarczanu cynkowego,  $\text{cm}^3$ .

**5.4.2.4. Wykonanie oznaczania.** 5 g siarczanu cynkowego odważonego z dokładnością do 0,0002 g rozpuścić w wodzie, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500  $\text{cm}^3$  i dopełnić wodą do kreski. 50  $\text{cm}^3$  otrzymanego roztworu pobrać pipetą do kolby stożkowej pojemności 300  $\text{cm}^3$ , dodać 1 kroplę oranżu metylowego i z pipet dodawać kropkami amoniaku do zmiany barwy na żółtą. Następnie dodać 20  $\text{cm}^3$  buforu octanowego, niewielką ilość oranżu ksylenolowego i miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy różowofioletowej na cytrynowożółtą. Zawartość siarczanu cynkowego ( $X_1$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{V \cdot T \cdot 4,3981 \cdot 100 \cdot 500}{m \cdot 50}$$

w którym:

- V - objętość wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania roztworu,  $\text{cm}^3$ ,
- T - miano wersenianu dwusodowego,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,
- m - odważka siarczanu cynkowego, g,
- 4,3981 - współczynnik przeliczeniowy Zn na  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

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

#### 5.4.3. Oznaczanie zawartości żelaza

**5.4.3.1. Zasada oznaczania.** Rozpuszczenie próbki w wodzie, utworzenie czerwono zabarwionego kompleksu żelaza dwuwartościowego z  $\alpha, \alpha'$ -dwupirydylem i fotometryczny pomiar absorpcji zabarwionego roztworu przy długości fali 520 nm.

#### 5.4.3.2. Odczynniki i roztwory

- a) Chlorowodorek hydroksylaminy, roztwór 10-procentowy.
- b)  $\alpha, \alpha'$ -dwupirydyl, roztwór 0,5-procentowy: 0,5 g  $\alpha, \alpha'$ -dwupirydyłu rozpuścić w 10  $\text{cm}^3$  kwasu solnego (1,19) i uzupełnić wodą do objętości 100  $\text{cm}^3$ .
- c) Kwas solny cz.d.a. (1,19) i roztwór 1+1.
- d) Octan amonowy cz.d.a., roztwór 30-procentowy.
- e) Roztwór wzorcowy żelaza przygotowany wg PN-68/C-06500 p. 3.2.1.56 i rozcieńczony w stosunku 1:100. 1  $\text{cm}^3$  tak przygotowanego roztworu zawiera 0,01 mg  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### 5.4.3.3. Aparatura

- a) Pehametr.
- b) Spektrofotometr lub fotokolorymetr "Spekol" z kuwetą o grubości warstwy absorpcyjnej 1 cm.

**5.4.3.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do zlewek pojemności 100  $\text{cm}^3$  odmierzyć kolejno 2, 4, 6, 8, 10  $\text{cm}^3$  wzorcowego roztworu żelaza, co odpowiada: 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 mg  $\text{Fe}^{2+}$ . Zawartość zlewek rozcieńczyć wodą destylowaną do ob-

jętości 50  $\text{cm}^3$ . Do roztworów dodać po 5  $\text{cm}^3$  roztworu kwasu solnego, 1  $\text{cm}^3$  chlorowodoru hydroksylaminy, 5  $\text{cm}^3$   $\alpha, \alpha'$ -dwupirydyłu i pozostawić na 10 min. Następnie posługując się pehametrem doprowadzić roztwór do pH = 3,1, dodając octanu amonowego. Roztwory ogrzewać na łaźni wodnej w temperaturze 75°C w ciągu 15 min. Po ostudzeniu przenieść je ilościowo do kolb pomiarowych pojemności 100  $\text{cm}^3$ . Zawartość kolb uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorpcję barwnych roztworów przy długości fali 520 nm wobec wody destylowanej jako odnośnika. Na podstawie zmierzonej absorpcji wykreślić krzywą wzorcową, odmierzając na osi odciętych ilości żelaza zawarte w roztworze wzorcowym wyrażone w mg, a na osi rzędnych odpowiadające im wartości absorpcji.

**5.4.3.5. Wykonanie oznaczania.** Do zlewki o pojemności 250  $\text{cm}^3$  odważyć z dokładnością do 0,01 g 10 g badanego siarczanu cynkowego gatunku I lub 3 g gatunku II. Próbkę rozpuścić w 50  $\text{cm}^3$  destylowanej wody z dodatkiem 50  $\text{cm}^3$  roztworu kwasu solnego (1+1). Roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500  $\text{cm}^3$ , rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski i wymieszać (jeśli trzeba, przesączyć przez suchy sączonek do suchego naczynia). Do zlewki pojemności 100  $\text{cm}^3$  odmierzyć pipetą 10  $\text{cm}^3$  badanego roztworu i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 50  $\text{cm}^3$ . Następnie dodać 4  $\text{cm}^3$  roztworu kwasu solnego (1+1), 1  $\text{cm}^3$  chlorowodoru hydroksylaminy i dalej postępować wg 5.4.3.4. Na podstawie zmierzonej absorpcji odczytać z krzywej wzorcowej odpowiadające zawartości żelaza w badanym roztworze.

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

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 10 \cdot 1000} = \frac{m_1 \cdot 5}{m}$$

w którym:

- $m_1$  - zawartość żelaza odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
- m - odważka badanego siarczanu cynkowego, g.

**5.4.3.6. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 20% wyniku niższego.

Dopuszcza się również stosowanie metody oznaczania zawartości żelaza wg PN-68/C-04521 p. 2.5.6.

#### 5.4.4. Oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie

**5.4.4.1. Zasada oznaczania.** Rozpuszczenie próbki w wodzie, oddzielenie i wagowe oznaczanie substancji nierozpuszczalnych.

**5.4.4.2. Wykonanie oznaczania.** Do oznaczania odważyć około 15 g badanego siarczanu cynkowego z dokładnością do 0,01 g. Oznaczanie wykonać wg PN-54/C-04517.

**5.4.4.3. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 20% wyniku mniejszego.

#### 5.4.5. Oznaczanie zawartości wolnego kwasu siarkowego

**5.4.5.1. Zasada oznaczania.** Rozpuszczenie próbki w wodzie i miareczkowanie kwasu roztworem wodorotlenku sodowego w obecności oranżu metylowego.

##### 5.4.5.2. Odczynniki i roztwory

- Oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.
- Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 0,05n.

**5.4.5.3. Wykonanie oznaczania.** Do oznaczania odważyć około 10 g badanego siarczanu cynkowego z dokładnością do 0,01 g. Próbę rozpuścić w 100 cm<sup>3</sup> destylowanej wody i miareczkować 0,05n roztworem wodorotlenku sodowego w obecności oranżu metylowego. Zawartość wolnego kwasu siarkowego ( $X_3$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{0,00245 \cdot V \cdot 100}{m}$$

w którym:

- V - objętość 0,05n roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania, cm<sup>3</sup>,

m - odważka badanego siarczanu cynkowego, g,

0,00245 - ilość kwasu siarkowego odpowiadającą 1 cm<sup>3</sup> 0,05n wodorotlenku sodowego, g.

**5.4.5.4. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 0,025%.

#### 5.4.6. Sprawdzanie nieobecności miedzi i ołowiu

##### 5.4.6.1. Odczynniki i roztwory

- Amoniak cz.d.a., roztwór 25-procentowy.
- Kwas solny cz.d.a. (1,19).
- Siarkowodór gazowy.

**5.4.6.2. Wykonanie sprawozdania.** Około 10 g siarczanu cynkowego rozpuścić w 50 cm<sup>3</sup> wody. Otrzymany roztwór podzielić na 2 części. Do jednej części dodać 25-procentowego roztworu amoniaku do całkowitego rozpuszczenia wytrąconego początkowo wodorotlenku cynkowego; otrzymany roztwór nie powinien zabarwić się na niebiesko. Do drugiej części dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu solnego (1,19) i przepuścić siarkowodór do nasycenia. Nie powinien tworzyć się czarny osad.

**5.4.7. Interpretacja wyników.** Wartości liczbowe występujące w normie oraz wyniki obliczeń należy interpretować zgodnie z PN-70/N-02120.

K O N I E C

#### INFORMACJE DODATKOWE do BN-74/6016-4C

##### 1. Istotne zmiany w stosunku do PN-62/C-84043

- zlikwidowano III gatunek siarczanu cynkowego,
- obniżono zawartość żelaza o 0,02% w gatunku II,
- obniżono zawartość kwasu siarkowego o 0,05% w gatunku I i 0,2% w gatunku II,
- wprowadzono nową metodę oznaczania zawartości żelaza.
- wprowadzono oznaczanie zawartości wolnego kwasu siarkowego z oddzielnej naważki.

Dotychczas obowiązująca PN-62/C-84043 zostaje unieważniona z dniem 1 października 1974 r.

##### 2. Zalecenia międzynarodowe i odpowiedniki w normach zagranicznych

Bułgaria BDS 1847-66 Cinkov Sulfat tehnicieski  
 CSRS ČSN 65-3460 Síran zinecnaty krystalický technický  
 Rumunia STAS 2367-70 Sulfat de zinc tehnic  
 ZSRR ГОСТ 8723-58 Сульфат цинка