

PIGMENTY CERAMICZNE	N O R M A   B R A N Ż O W A	BN-91
	Pigmenty ceramiczne Metody badań	7013-02/30
		Zamiast <sup>1)</sup>
		Grupa katalogowa 0809

## 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot arkusza normy.** Przedmiotem arkusza normy są metody badań pigmentów ceramicznych przeznaczonych do barwienia szkliv, farb oraz mas ceramicznych.

**1.2. Zakres arkusza normy.** Arkusz zawiera opis badań następujących właściwości pigmentów:

- pozostałości na sicie (2.1),
- powierzchni właściwej (2.2),
- ilości zanieczyszczeń (2.3),
- zawartości substancji lotnych w temperaturze 105°C (2.4),
- barwy i różnicy barwy (2.5),
- trwałości termicznej (2.6).

## 2. METODY BADAŃ

**2.1. Oznaczanie pozostałości na sicie** — wg PN-80/C-04401 p. 2.3.

**2.2. Oznaczanie powierzchni właściwej** — wg BN-70/4024-35.

**2.3. Oznaczanie ilości zanieczyszczeń**

**2.3.1. Oznaczanie ilości soli rozpuszczalnych w wodzie** — wg PN-80/O-04401 p. 2.5.3.

**2.3.2. Oznaczanie ilości rozpuszczalnych związków wanadu**

**2.3.2.1. Zasada metody** polega na określeniu ilości wanadu nie związanego w procesie technologicznym, przez pomiar absorbancji żółto zabarwionego kompleksu wanadu z formaldehydem, w środowisku silnie alkalicznym.

**2.3.2.2. Aparatura.** Spektrometr absorpcji atomowej.

**2.3.2.3. Odczynniki i roztwory**

- Chlorowodorek hydroksyloaminy ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ).
- Cyjanek potasowy TRUCIZNA (KCN).
- Formalina ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), roztwór 38%.
- Kwas siarkowy ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), roztwór 1:1 (V/V).

e) Odczynnik kompleksujący — formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{NOH}$ ), roztwór 1 mol/l przygotowany w następujący sposób: zmieszać 7,9 g  $\text{CH}_2\text{O}$  z roztworem 7,0 h  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  i rozcieńczyć roztwór wodą do 100 ml. Roztwór jest trwały.

f) Winian potasowo-sodowy ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ), roztwór 20%(m/m).

g) Woda amoniakalna  $\text{NH}_4\text{OH}$  (roztwór 25%(m/V)).

h) Wzorcowy roztwór wanadu zawierający 1 mg  $\text{V}_2\text{O}_5$  w 1 ml roztworu, przygotowany w następujący sposób:

— 1,000 g pięciotlenku wanadu ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), uprzednio wyprażonego w temperaturze około 500°C i ostudzonego, rozpuścić w 10% roztworze wodorotlenku sodowego. Roztwór zakwaszyć kwasem siarkowym i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l, lub:

— 1,286 g metawanadanu amonowego ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) rozpuścić w wodzie z dodatkiem 5 ml stężonego kwasu azotowego i rozcieńczyć roztwór wodą w kolbie pomiarowej do objętości 1 l.

i) Roztwór wzorcowy roboczy wanadu zawierający 0,1 mg  $\text{V}_2\text{O}_5$  w 1 ml roztworu, przygotowany w następujący sposób: 20 ml wzorcowego roztworu wanadu odmierzyć do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

**2.3.2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć z biurety kolejno ilości roztworu wzorcowego roboczego rozcieńczonego tak, aby najmniejsze stężenie wynosiło 0,05 mg  $\text{V}_2\text{O}_5$ , a największe — 0,5 mg  $\text{V}_2\text{O}_5$  w 100 ml roztworu. Krzywą wzorcową należy wykreślić dla co najmniej ośmiu punktów pomiarowych.

Do każdej kolby dodać 2,5 ml roztworu winianu sodowo-potasowego, 0,1 g chlorowodoru hydroksyloaminy, około 10 mg cyjanu potasowego i 3 ml roztworu formaldehydu.

Roztwory szybko zalkalizować dodając 10 ml wody amoniakalnej, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Pozostawić roztwory w otwartych kolbach na co najmniej 20 h. Zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali  $\lambda = 460$  nm w kuwetach pojemności 5 cm w odniesieniu do wody lub roztworu ślepej próby.

<sup>1)</sup> BN-81/7013-02 p. 4; BN-85/7013-05 p. 4; BN-85/7013-06 p. 5; BN-86/7013-08 p. 5; BN-87/7013-09 p. 5.

Zgłoszona przez Instytut Szkła i Ceramiki  
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Szkła i Ceramiki dnia 1 marca 1991 r.  
jako norma obowiązująca od dnia 1 października 1991 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 4/1991, poz. 10)

Na podstawie otrzymanych wartości absorbancji wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość  $V_2O_5$  w miligramach, a na osi rzędnych odpowiadające im wartości absorbancji.

**2.3.2.5. Wykonanie oznaczania.** Odważyć 10 g próbki barwnika. Przenieść ilościowo do zlewki pojemności 250 ml, dodać 20 ml wody destylowanej i 20 ml kwasu siarkowego (1:1) i ogrzać do wrzenia w ciągu 30 min. Przesączyć przez sączek ilościowy gęsty do kolby pomiarowej pojemności 100 ml ( $V$ ) i przemyć kilkakrotnie wodą destylowaną. Po ostudzeniu uzupełnić roztwór w kolbie do kreski.

W zależności od spodziewanej zawartości wanadu, odmierzyć pipetą odpowiednią objętość ( $V_1$ ) badanego roztworu do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 2,5 ml roztworu winianu sodowo-potasowego, 0,1 g chlorowodoru hydroksyloaminy, około 10 mg cyjanku potasowego i 3 ml roztworu formaldoksymu. Roztwór szybko zalkalizować, dodając 10 ml wody amoniakalnej, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Pozostawić roztwór w otwartej kolbie co najmniej na 1 h. Mierzyć absorbancję przy długości fali  $\lambda = 460$  nm w odniesieniu do roztworu ślepej próby.

Zawartość  $V_2O_5$  mg w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej.

**2.3.2.6. Wynik.** Zawartość pięciotlenku wanadu ( $V_2O_5$ ) ( $X$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{a \cdot V}{m \cdot V_1 \cdot 1000} \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

$a$  — ilość  $V_2O_5$  odczytana z krzywej wzorcowej (mg),

$V$  — całkowita objętość roztworu, (ml),

$V_1$  — objętość roztworu pobrana do oznaczenia, (ml),

$m$  — masa próbki, (g).

Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 10% wyniku mniejszego.

**2.3.3. Oznaczanie ilości rozpuszczalnych związków chromu sześciowartościowego i trójwartościowego**

**2.3.3.1. Zasada metody** polega na określeniu ilości chromu nie związanego w procesie technologicznym, przez pomiar absorbancji fiolkowo zabarwionego kompleksu chromu sześciowartościowego z wufenylokarbazydem w środowisku kwaśnym.

**2.3.3.2. Aparatura.** Spektrometr absorpcji atomowej.

**2.3.3.3. Odczynniki i roztwory**

a) Dwufenylokarbazyd ( $C_6H_5NHNH$ ) $_2$ CO — roztwór w acetonie ( $CH_3/2CO$ ) przygotowany w następujący sposób: 0,25 g odczynnika rozpuścić w 100 ml acetonu z dodatkiem 1 ml kwasu siarkowego ( $H_2SO_4$ ) (1+9). Przechowywać w butelce z ciemnego szkła.

b) Roztwór wzorcowy chromu (sześciowartościowego) zawierający — 1 mg Cr/ml: 2,8300 g dwuchromianu potasowego ( $K_2Cr_2O_7$ ) rozpuszczony w temperaturze 140°C rozpuścić w wodzie destylowanej i rozcieńczyć w kolbie do objętości 1 l.

c) Kwas siarkowy ( $H_2SO_4$ ) (1+9) ( $V/V$ ).

**2.3.3.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej.** Do kolb pomiarowych o pojemności 100 ml kolejno odmierzyć z biurety ilości roztworu wzorcowego tak, aby najmniejsza zawartość chromu wynosiła 0,01 mg Cr, a największa — 0,2 mg Cr w 100 ml roztworu. Krzywą wzorcową należy wykreślić dla co najmniej ośmiu punktów pomiarowych.

Do każdej kolby dodać kilka kropel kwasu siarkowego (1+9) doprowadzając do wartości pH = 1. Następnie dodać 1 ml roztworu dwufenylokarbazydu, dopełnić roztwór wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Mierzyć absorbancję po 1 h przy długości fali  $\lambda = 546$  nm stosując wodę jako odnośnik. Na podstawie otrzymanych wartości absorbancji wykreślić krzywą wzorcową odkładając na osi odciętych zawartość Cr w miligramach na osi rzędnych odpowiadające im wartości absorbancji.

**2.3.3.5. Wykonanie oznaczania.** Odważyć 5 g próbki barwnika. Przenieść ilościowo do zlewki pojemności 250 ml, dodać 50 ml wody destylowanej i ogrzewać w temperaturze 60°C w ciągu 30 minut. Przesączyć przez sączek ilościowy gęsty do kolby pomiarowej pojemności 100 ml ( $V$ ) i przemyć kilkakrotnie wodą destylowaną. Po ostudzeniu uzupełnić roztwór w kolbie do kreski.

W zależności od spodziewanej zawartości chromu nie większej niż 40  $\mu$ g Cr, odmierzyć pipetą odpowiednią objętość ( $V_1$ ) badanego roztworu do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, doprowadzić do wartości pH = 1 kwasem siarkowym (1+9). Dodać 1 ml roztworu dwufenylokarbazydu, dopełnić roztwór wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorbancję roztworu po 1 h przy długości fali  $\lambda = 546$  nm stosując wodę jako odnośnik. Odczytać zawartość chromu w badanym roztworze z krzywej wzorcowej.

**2.3.3.6. Obliczanie wyników.** Zawartość chromu ( $X$ ) obliczyć w procentach według wzoru

$$X = \frac{a \cdot V}{m \cdot V_1 \cdot 1000} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

$a$  — ilość chromu odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

$V$  — całkowita objętość roztworu, ml,

$V_1$  — objętość roztworu pobrana do oznaczenia, ml,

$m$  — masa odważki próbki, g,

1000 — mnożnik przeliczeniowy z mg na g,

100 — mnożnik przeliczeniowy na %.

**2.4. Oznaczanie zawartości substancji lotnych w temperaturze 105°C wg PN-80/C-04401 p. 2.4.**

**2.5. Oznaczanie barwy i obliczanie różnicy barwy**

**2.5.1. Zasada metody.** Metoda polega na wyznaczeniu składowych trójchromatycznych barwy próbki za pomocą kolorymetru i obliczeniu współczynników barwy wg wzorów.

**2.5.2. Aparatura.** Kolorymetr MOMCOLOR lub inne urządzenia podobnej klasy, charakteryzujące się warunkami pomiaru:

- źródło światła — C,
- geometria optyczna — 0/45,
- obserwator normalny — 2°,
- wzorce standardowe.

**2.5.3. Przygotowanie próbek.** Próbkę pigmentu o masie 10 g i 7 ml wody destylowanej należy wymieszać w ciągu 15 minut przy użyciu mieszadła magnetycznego, a następnie przelać do parownicy precedzając przez sito o boku oczka kwadratowego 0,063 mm. Uzyskaną zawiesinę pokryć, przez dwukrotne polewanie, oczyszczony czerep płytki ściennej biskwitowej o powierzchni około 30 cm<sup>2</sup>. Suszyć w temperaturze pokojowej w ciągu 24 h.

**2.5.4. Wykonanie oznaczenia.** Wyznaczyć składowe trójkromatyczne X, Y, Z w trzech różnych miejscach płaszczyzny próbki pomiarowej. Obliczyć współczynniki L\*, a\*, b\* według następujących wzorów:

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - 16 \quad (3)$$

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_0} \right)^{1/3} - \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} \right] \quad (4)$$

$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - \left( \frac{Z}{Z_0} \right)^{1/3} \right] \quad (5)$$

Przy zachowaniu warunków, w których:

$$\frac{X}{X_0}; \quad \frac{Y}{Y_0}; \quad \frac{Z}{Z_0} > 0,01 \quad (6)$$

X<sub>0</sub>, Y<sub>0</sub>, Z<sub>0</sub> — oznaczają składowe trójkromatyczne bodźca barwowego, umownie białego. Dla źródła światła C i kąta obserwacji 2° wynoszą one:

$$X_0 = 98,07$$

$$Y_0 = 100,00$$

$$Z_0 = 118,22$$

**2.5.5. Obliczanie różnicy barwy.** Różnicę barwy ΔE<sup>x</sup> obliczyć według wzoru

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (7)$$

w którym:

$$\Delta L^* = \bar{L}_b^* - \bar{L}_p^*$$

$$\Delta a^* = \bar{a}_b^* - \bar{a}_p^*$$

$$\Delta b^* = \bar{b}_b^* - \bar{b}_p^*$$

$\bar{L}_p^*, \bar{a}_p^*, \bar{b}_p^*$  — średnia wartość współczynników barwy dla próbki porównawczej

$\bar{L}_b^*, \bar{a}_b^*, \bar{b}_b^*$  — średnie wartości współczynników barwy dla próbki badanej

## 2.6. Oznaczanie trwałości termicznej

**2.6.1. Oznaczanie trwałości termicznej w szklwie na płytce ściennie**

**2.6.1.1. Zasady metody.** Metoda polega na wizualnej ocenie barwy szklwi z udziałem pigmentu, wypalonego w temperaturach różniących się od siebie o 60°C.

**2.6.1.2. Przygotowanie próbek.** Przygotować szklwiwo na płytce ściennie: odważyć 300 g fryty przezroczystej lub zmętnionej, 15 g kaolinu, 12 g pigmentu w przypadku fryty przezroczystej lub 6 g pigmentu w przypadku fryty zmętnionej, 0,3 g MgCl<sub>2</sub> i 225 ml wody. Odważony zestaw zemleć w młynku kulowym do pozostałości 0,5 ÷ 0,8% na sicie o boku oczka kwadratowego 0,063 mm. Tak przygotowanym szklwiwo pokryć ręcznie przez polewanie płytki biskwitowe, dobierając gęstość szklwiwo taką, aby na płytce o wymiarach 150 × 150 mm znajdowało się 27 ± 1 g suchego szklwiwo.

**2.6.1.3. Wykonanie oznaczenia.** Próbki przygotowane wg 2.6.1.2 wypalić w temperaturach: część w 980°C, część w 1040°C stosując krzywą wypalania wg tabl. 1.

Tablica 1

Upływ czasu h	Uzyskane temperatury °C
1	170
2	320
3	480
4	620
5	750
5,5	860
6	920
6,5	980
7	1040

W maksymalnej temperaturze przewidzianej dla poszczególnych próbek zastosować wypalanie izotermiczne w ciągu jednej godziny.

Studzenie płytek — naturalne, z bezwładnością pieca.

Wizualnie ocenić barwę szklwiwo wypalonych w temperaturach 980°C i 1040°C. Brak różnicy między porównywalnymi próbkami świadczy o trwałości termicznej badanego pigmentu w szklwiwo na płytce ściennie.

**2.6.2. Oznaczanie trwałości termicznej w szklwiwo na płytce uniwersalne kamionkowe**

**2.6.2.1. Zasada metody.** Metoda polega na wizualnej ocenie barwy szklwiwo z udziałem pigmentu, wypalonego w temperaturach różniących się od siebie o 40°C.

**2.6.2.2. Przygotowanie próbek.** Przygotować szklwiwo na płytce uniwersalne: odważyć 300 g szklwiwo podstawowego przezroczystego lub zmętnionego, 6 g badanego pigmentu, 0,3 g chlorku magnezu, 0,6 g polifosu i 225 g wody. Odważony zestaw zemleć w młynku kulowym do pozostałości 1,2 ÷ 1,5% na sicie o boku oczka kwadratowego 0,063 mm. Tak przygotowanym szklwiwo pokryć przez natrysk płytki surowe, dobierając gęstość tak, aby na płytce 200 × 200 mm znajdowało się 35 ± 1 g suchego szklwiwo.

**2.6.2.3. Wykonanie oznaczenia.** Próbki przygotowane wg 2.6.2.2 wypalić: część w temperaturze 1140°C, drugą część w temperaturze 1180°C lub część w 1180°C drugą część w temperaturze 1220°C, w zależności od optymalnej temperatury wypalania danego szklwiwo.

Wypalanie należy prowadzić wg krzywych podanych w tabl. 2.

Tablica 2

Uprływ czasu minuty	Uzyskane temperatury °C		
2	430	430	490
6	630	630	780
10	760	820	880
13	900	940	950
16	1110	1115	980
19	1130	1140	1000
22	1140	1165	1050
24	—	—	1100
26	1140	1180	—
27	—	—	1150
30	1120	1180	1220
31	—	—	1220
32	1115	1120	1220
34	650	720	—
36	650	650	610
37	—	—	590
39	500	520	580
41	360	370	—
42	—	—	530
49	60	60	60

Wizualnie ocenić barwę szkliw wypalonych w temperaturach 1140°C i 1180°C oraz 1180°C i 1220°C. Brak różnic między porównywalnymi próbkami świadczy o trwałości termicznej badanego pigmentu w szkliwie.

### 2.6.3. Oznaczenie trwałości termicznej w szkliwie na wyroby sanitarne

**2.6.3.1. Zasada metody.** Metoda polega na wizualnej ocenie barwy szkliwa z udziałem pigmentu wypalane go w temperaturach różniących się od siebie o 40°C.

**2.6.3.2. Przygotowanie próbek.** Do suchego szkliwa przezroczystego lub zmętnionego dodać 2% badanego pigmentu, umieścić w młynku laboratoryjnym, dodać wody w stosunku 1:0,75 i mieszać w ciągu 4 h.

Tak przygotowanym szkliwem pokryć ręcznie 4 kształtki o powierzchni około 50 cm<sup>2</sup> z masy na wyroby sanitarne. Próbki ze szkliwem badanym wypalić w piecu elektrycznym.

**2.6.3.3. Wykonanie oznaczenia.** Część płytek wypalić w temperaturze 1230°C stosując przyrost temperatury w czasie 150°C/h i przytrzymanie izotermiczne — 30 minut. Pozostałe próbki wypalić w temperaturze 1270°C z postępowaniem temperatury 150°C/h, z czasem przytrzymania izotermicznego 30 minut. Wizualnie porównać jakość powierzchni i barwę szkliw wypalanych w temperaturze 1230°C i 1270°C. Brak różnic między próbkami świadczy o trwałości termicznej pigmentu w badanym szkliwie.

### 2.6.4. Oznaczenie trwałości termicznej w farbach naszkliwnych

**2.6.4.1. Zasada metody.** Metoda polega na wizualnej ocenie barwy farby wypalanej w temperaturach różniących się o 60°C.

**2.6.4.2. Przygotowanie próbek.** Przygotować farbę naszkliwną: 15 ÷ 20% badanego pigmentu, 80 ÷ 85% zmielonego topnika barowo-olowiowego, stosowanego do farb naszkliwnych wypalanych w zakresie temperatur 780 ÷ 840°C. Wymieszać dokładnie w młynku kulowym. Z otrzymanej farby i zaprawiacza, stosowanego do sitodruku, przygotować pastę. Na białą powierzchnię porcelanową nanieść stosując metodę sitodruku pastę w postaci wzoru o powierzchni około 30 cm<sup>2</sup>. Przygotować dwie próbki wypalić je w piecu elektrycznym.

**2.6.4.3. Wykonanie oznaczenia.** Jedną próbkę wypalić w temperaturze 780°C drugą w 840°C stosując przytrzymanie izotermiczne 30 minut. Wizualnie ocenić jakość barwy dekoracji wypalonych w temperaturze 780 i 840°C.

Brak różnic między próbkami dekoracji świadczy o trwałości termicznej pigmentu w farbie naszkliwnej.

### 2.6.5. Oznaczenie trwałości termicznej w farbach podszkliwnych

**2.6.5.1. Zasada metody.** Metoda polega na wizualnej ocenie barwy farby podszkliwnej wypalanej w temperaturach różniących się od siebie o 60°C.

**2.6.5.2. Przygotowanie próbek.** Przygotować farbę podszkliwną przez dokładne wymieszanie 10 ÷ 20% topnika przeznaczonego do farb podszkliwnych, 70 ÷ 80% badanego pigmentu i 10% kaolinu w młynku laboratoryjnym.

Z otrzymanej farby i wody lub zaprawiacza przygotować pastę. Przygotowaną pastę nanieść w postaci kół lub kwadratów o powierzchni około 30 cm<sup>2</sup> na 2 płytki biskwitowe. Następnie całość pokryć równomierną warstwą szkliwa przezroczystego. Próbki z badaną farbą wypalić w piecu elektrycznym.

**2.6.5.3. Wykonanie oznaczenia.** Jedną płytkę wypalić w temperaturze 980°C stosując przyrost temperatury 150°C/h i przytrzymanie izotermiczne — 30 minut.

Drugą płytkę wypalić w temperaturze 1040°C z postępowaniem temperatury 150°C/h, z czasem przytrzymania izotermicznego — 30 minut. Wizualnie ocenić jakość barwy dekoracji wypalonych w temperaturze 980 i 1040°C. Brak różnic między próbkami świadczy o trwałości termicznej pigmentu w farbie podszkliwnej.

K O N I E C

**INFORMACJE DODATKOWE**

**1. Instytucja opracowująca normę** — Instytut Szkła i Ceramiki, Warszawa.

**2. Istotne zmiany w stosunku do norm nowelizowanych.** Ujednolicono metody badań dla wszystkich pigmentów, niezależnie od ich barwy.

**3. Normy związane**

PN-80/C-04401 Pigmenty. Ogólne metody badań

BN-70/4024-35 Odlewnicze materiały formierskie. Badania laboratoryjne mas samoutwardzalnych. Oznaczanie powierzchni właściwej sproszkowanych utwardzaczy i aktywatorów.

**4. Normy międzynarodowe**

ISO 787 Part. 16 Determination of relative tinting strength and colour on reduction of coloured pigments-Visualcomparison method

ISO 7724 Paints and varnishes — Colorimetry

Part 1 : Principles

Part 2: Colour measurement

Part 3: Colculation of colour differences

Niniejszy arkusz 30 normy BN-91/7013-02 jest zgodny z w/w normami ISO w zakresie oznaczania barwy pigmentów

RFN DIN 6174 Farbmtrische Bestimmung von Farbabständen bei Körperfarben nach der CIELAB-Formel

**5. Autorzy projektu normy** — dr Cecylia Dziubak, mgr Anna Zych — Instytut Szkła i Ceramiki, Warszawa.