

BARWNIKI I PIGMENTY	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-82
	Pigmenty nieorganiczne	6046-11
	Błękit żelazowy	Zamiast BN-71/6046-11
		Grupa katalogowa 1018

1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest Błękit żelazowy — pigment nieorganiczny powstający w wyniku reakcji soli żelaza z żelazocyjankiem, a następnie utlenienia. Pigment ten jest stosowany w przemysłach: graficznym, farb i lakierów, materiałów biurowych i innych.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości substancji lotnych i substancji rozpuszczalnych w wodzie rozróżnia się dwa gatunki Błękitu żelazowego I i II.

2.2. Odmiany. Na specjalne zamówienie odbiorców producent wytwarza odmianę Błękitu żelazowego oznaczoną literą M, różniącą się od zwykłego błękitu lepszą teksturą na skutek dodania środka powierzchniowo-czynnego. Odmiana ta odpowiada wymaganiom dla gatunku I i II wg 3.1 i 3.2.

2.3. Przykład oznaczenia

- a) Błękitu żelazowego gatunku I:
BŁĘKIT ŻELAZOWY I BN-82/6046-11
- b) Błękitu żelazowego gatunku I odmiany M:
BŁĘKIT ŻELAZOWY I M BN-82/6046-11

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Błękit żelazowy powinien być mialkim proszkiem barwy niebieskiej, z dopuszczalnym odcieniem czerwonym. Nie powinien zawierać zanieczyszczeń mechanicznych.

3.2. Wymagania fizyczne i chemiczne

Wymagania	Gatunki	
	I	II
a) Żelaza poza kompleksem (Fe^{3+}), %	17 ÷ 21	
b) Grup $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, %, co najmniej	55	
c) Substancji lotnych w temperaturze 100 °C, %, nie więcej niż	3,5	5
d) Substancji rozpuszczalnych w wodzie, %, nie więcej niż	1	1,5

cd. tablicy

Wymagania	Gatunki	
	I	II
e) pH wyciągu wodnego, co najmniej	3,5	
f) Pozostałości po przesiewie na sicie o boku oczka kwadratowego 0,063 mm, %, nie więcej niż	0,5	
g) Liczba olejowa	30 ÷ 60	
h) Intensywność barwy w stosunku do wzorca	100 ±5	

4. PAKOWANIE, PRZECCHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Błękit żelazowy należy pakować po 25 kg do worków papierowych 1822-21/OK 4+1AS, o wymiarach 1000×600×220 mm, wg PN-76/P-79005.

Na każdym opakowaniu powinien być umieszczony trwały napis zawierający co najmniej:

- a) nazwę lub znak wytwórni,
b) oznaczenie wg 2.3,
c) numer partii,
d) masę brutto i netto,
e) napis ostrzegawczy: „Ostrożnie środek szkodliwy. Chronić drogi oddechowe i pokarmowe“.

Napis ten powinien być wykonany czerwonymi literami na białym tle i powinien być większy niż inne napisy.

4.2. Formowanie jednostek ładunkowych. W przypadku stosowania paletyzacji, jednostki ładunkowe należy formować na paletach zgodnych z PN-81/M-78216. Ładunek — nie większy niż po 20 worków na jednej paletcie — należy zabezpieczać przed przesuwaniem się i deformacją.

4.3. Przechowywanie. Błękit żelazowy powinien być przechowywany w opakowaniach wg 4.1, w magazynach krytych, przewiewnych, z dala od urządzeń wodno-kanalizacyjnych i od instalacji elektrycznej. Opakowania z Błękitem żelazowym mogą być układane w stosy nie wyższe niż zawartość dwu palet wg 4.2 w taki sposób, aby możliwy był dostęp do każdego

Zgłoszona przez Ministerstwo Przemysłu Chemicznego i Lekkiego
Ustanowiona przez Ministra Przemysłu Chemicznego i Lekkiego dnia 10 września 1982 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 kwietnia 1983 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 20/1982 poz. 41)

opakowania. Warunki przechowywania błękitu żelazowego powinny zabezpieczać ten produkt przed możliwością zaprószenia ognia.

4.4. Transport. Błękit żelazowy w opakowaniach wg 4.1 należy transportować krytymi środkami. Sposób załadowania środków transportu powinien zapewniać pełne ich wykorzystanie i powinien być zgodny z przepisami obowiązującymi w transporcie samochodowym i kolejowym¹⁾.

Warunki transportu powinny zabezpieczać Błękit żelazowy przed możliwością zaprószenia ognia.

5. BADANIA

5.1. Program badań

5.1.1. Badania pełne

- sprawdzanie wymagań ogólnych (3.1),
- oznaczanie żelaza poza kompleksem (Fe^{3+}) (3.2a),
- oznaczanie grup $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (3.2b),
- oznaczanie substancji lotnych w temperaturze 100 °C (3.2c),
- oznaczanie substancji rozpuszczalnych w wodzie (3.2d),
- oznaczanie pH wyciągu wodnego (3.2e),
- oznaczanie pozostałości po przesiewie na sicie (3.2f),
- oznaczanie liczby olejowej (3.2g),
- oznaczanie intensywności barwy (3.2h),

Badania pełne należy wykonywać po zmianie technologii, surowców oraz na żądanie odbiorców.

5.1.2. Badania niepełne stanowią badania wymienione w 5.1.1 a), d), e), f), g), h), i). Należy je wykonywać dla każdej partii Błękitu żelazowego przeznaczonego do sprzedaży.

5.2. Wielkość partii. Partię Błękitu żelazowego stanowi nie więcej niż 10 000 kg.

5.3. Pobieranie i przygotowywanie próbek wykonać wg PN-75/C-04400.

5.4. Opis badań

5.4.1. Sprawdzanie wymagań ogólnych wykonać organoleptycznie.

5.4.2. Oznaczanie żelaza (Fe^{3+}) poza kompleksem

5.4.2.1. Zasada oznaczania polega na rozpuszczeniu błękitu w roztworze wodorotlenku potasowego, utlenieniu żelaza pozakompleksowego wodą utlenioną, rozpuszczeniu wytrąconego wodorotlenku żelazowego kwasem solnym i oznaczeniu żelaza metodą wersenianową.

5.4.2.2. Odczynniki i roztwory

- Chlorek żelazowy cz.d.a, roztwór 10-procentowy.
- Kwas siarkowy cz.d.a, roztwór 1 + 2.
- Kwas solny cz.d.a, roztwór 1 + 4.
- Roztwór buforowy o pH = 3, przygotowany w następujący sposób: 75 g octanu sodowego trójwodorowego cz.d.a i 65 g kwasu monochlorooctowego rozpuścić w 500 cm³ wody.
- Wersenian dwusodowy EDTA-Na, roztwór 0.05N, przygotowany w następujący sposób: 9,3060 g

wersenianu dwusodowego dwuwodnego cz.d.a rozpuścić na gorąco w wodzie. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej przenieść roztwór ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³ i dopełnić kolbę wodą do kreski.

f) Woda utleniona cz.d.a, roztwór 10-procentowy.

g) Wodorotlenek potasowy cz.d.a, roztwór 10-procentowy.

h) Wskaźnik — kwas salicylowy cz.d.a, 20-procentowy roztwór alkoholowy.

i) Wzorcowy roztwór żelaza 0,5N, przygotowany w następujący sposób: 12,0552 g siarczanu żelazowo-amonowego dwunastowodnego rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³, dodać 4 krople kwasu siarkowego (1,84) i dopełnić wodą do kreski.

5.4.2.3. Sprawdzanie miana wersenianu dwusodowego.

Do kolby stożkowej pojemności 250 cm³ odmierzyć z biurety pojemności 50 cm³ z podziałką co 0,1 cm³ — 20 cm³ wzorcowego roztworu żelaza wg 5.4.2.2i), dodać 15 cm³ roztworu buforowego wg 5.4.2.2d), 2 krople wskaźnika wg 5.4.2.2h) i miareczkować zawartość kolby roztworem wersenianu dwusodowego wg 5.4.2.2e), z tej samej biurety, uprzednio wymytej i wypłukanej kilkakrotnie roztworem wersenianu dwusodowego. Miareczkować do zmiany barwy z granatowej na cytrynową. Pod koniec miareczkowania wersenian dodawać kroplami.

Miano wersenianu dwusodowego (M_1) wyrażone w gramach Fe na 1 cm³ obliczyć wg wzoru

$$M_1 = \frac{20 \cdot 0,001395}{V} \quad (1)$$

w którym:

V — objętość zużytego do miareczkowania roztworu wersenianu dwusodowego, cm³.

0,001395 — ilość Fe zawarta w 1 cm³ wzorcowego roztworu żelaza, g,

5.4.2.4. Wykonanie oznaczania. Odważyć w naczynku wagowym z dokładnością do 0,0002 g około 1 g wysuszonego w temperaturze 105 °C do stałej masy badanego Błękitu żelazowego i przenieść go do wysokiej zlewki pojemności 250 cm³. Naczynko przemyć kilkakrotnie roztworem wodorotlenku potasowego, zbierając popłuczyny do zlewki z badaną próbką błękitu. Całkowita ilość roztworu wodorotlenku potasowego do przemywania naczynka powinna wynosić 20 cm³.

Następnie zlewkę odstawić na dwie godziny. Po tym czasie wlać do niej 100 cm³ gorącej wody, 5 cm³ wody utlenionej i ogrzewać na łaźni wodnej przez 15 min, a następnie przesączyć przez lejek z filtrem ze spiekane szkła G-4, zbierając przesącz do kolby stożkowej pojemności 500 cm³.

Osad wodorotlenku żelazowego na lejku przemywać gorącą wodą w ilości około 250 cm³, aż przesącz przestanie wykazywać obecność grup $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. W tym celu zebrać na płytkę porcelanową z wgłębieniami kilka kropel spływającego z lejka przesączu, zakwasić roztworem kwasu siarkowego i dodać roztworu chlorku

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe.

żelazowego. Jeśli próbka nie zabarwia się na niebiesko, zakończyć przemywanie.

Przesącz pozostawić do oznaczania zawartości grup $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ w błękitie żelazowym, a lejek z osadem wstawić do zlewki pojemności 250 cm³, do której uprzednio wiano 5 cm³ roztworu kwasu solnego. Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać na małym płomieniu palnika do całkowitego rozpuszczenia osadu.

Otrzymany roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³ i dopełnić do kreski wodą. Zawartość kolby wymieszać. Pobrać pipetą 50 cm³ roztworu, umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 cm³, dodać 10 cm³ roztworu buforowego, 2 krople wskaźnika i miareczkować 0,05N roztworu wersenianu dwusodowego do zmiany barwy z granatowej na cytrynową. Pod koniec miareczkowania wersenian dodawać kroplami.

Zawartość żelaza Fe^{3+} (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{M_1 \cdot V_1 \cdot 250 \cdot 100}{50 \cdot m} = \frac{M_1 \cdot V_1 \cdot 5 \cdot 100}{m} \quad (2)$$

w którym:

M_1 — miano roztworu wersenianu dwusodowego obliczone wg 5.4.2.3,

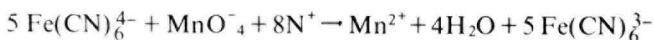
V_1 — ilość 0,05 N roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania badanej próbki, cm³,

m — masa Błękitu żelazowego użytego do oznaczania, g.

5.4.2.5. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 0,05 %.

5.4.3. Oznaczanie zawartości grup $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

5.4.3.1. Zasada oznaczania polega na przejściu grup $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ do roztworu przez rozpuszczenie błękitu w roztworze wodorotlenku potasowego, zakwaszeniu przesącza i miareczkowanie roztworem nadmanganianu potasowego wobec fioletu metylowego



5.4.3.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy cz.d.a, roztwór 1+2.

b) Nadmanganian potasowy, roztwór 0,01N, przygotowany w następujący sposób: 0,3160 g nadmanganianu potasowego cz.d.a, umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³, rozpuścić w wodzie i dopełnić wodą do kreski.

c) Wskaźnik — fiolet metylowy, roztwór 0,1-procentowy.

d) wzorcowy roztwór 0,01N żelazocyjanku potasowego przygotowany w następujący sposób: 4,2240 g żelazocyjanku potasowego $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a, umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³, rozpuścić w wodzie i dopełnić wodą do kreski. Trwałość tego roztworu wynosi 3 dni.

5.4.3.3. Sprawdzenie miana roztworu 0,01N nadmanganianu potasowego. Odmierzyć z biurety z podziałką co 0,1 cm³, do kolby stożkowej pojemności 250 cm³ —

20 cm³ 0,01N roztworu żelazocyjanku potasowego, dodać 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego, 5 krople wskaźnika i miareczkować 0,01N roztworem nadmanganianu potasowego do zmiany barwy z zielonej na żółtopomarańczową.

Miano 0,01N roztworu nadmanganianu potasowego (M_2) obliczyć wg wzoru

$$M_2 = \frac{20 \cdot 6,7062 \cdot m}{100 \cdot V_2} = \frac{6,7062 \cdot m}{50 \cdot V_2} \quad (3)$$

w którym:

m — masa nadmanganianu potasowego potrzebna do przygotowania 0,01N roztworu nadmanganianu,

V_2 — ilość 0,01N roztworu nadmanganianu potasowego zużytego do miareczkowania,

6,7062 — współczynnik przeliczeniowy nadmanganianu potasowego na $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Sprawdzanie miana roztworu 0,01N nadmanganianu potasowego należy przeprowadzać każdorazowo, bezpośrednio przed użyciem go do oznaczania.

5.4.3.4. Wykonanie oznaczania. Przesącz otrzymany podczas oznaczania żelaza wg 5.4.2.4 przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Z kolby pobrać pipetą 50 cm³ roztworu i przenieść do kolby stożkowej pojemności 250 cm³. Dodać 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego, 5 krople wskaźnika i miareczkować 0,01N roztworem nadmanganianu potasowego do zmiany barwy z zielonej na żółtopomarańczową.

Zawartość grup $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{M_2 \cdot V_3 \cdot 500 \cdot 100}{50 \cdot m} = \frac{M_2 \cdot V_3 \cdot 1000}{m} \quad (4)$$

w którym:

M_2 — miano 0,01N roztworu nadmanganianu potasowego,

V_3 — ilość 0,01 N roztworu nadmanganianu potasowego zużytego do miareczkowania, cm³,

m — masa próbki Błękitu żelazowego, g.

5.4.3.5. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 0,2 %.

5.4.4. Oznaczanie substancji lotnych w temperaturze 100 °C wykonać wg PN-80/C-04401 p. 2.4, biorąc do oznaczania około 2 g pigmentu. Suszyć w temperaturze 100 ± 2 °C.

5.4.5. Oznaczanie substancji rozpuszczalnych w wodzie

5.4.5.1. Odczynniki. Chlorek potasowy cz.d.a.

5.4.5.2. Wykonanie oznaczania. Około 10 g błękitu żelazowego odważonego z dokładnością do 0,002 g przenieść do zlewki pojemności 250 cm³, dodać 150 cm³ wody, w której uprzednio rozpuszczono 0,5 g chlorku potasowego zważonego z dokładnością do 0,0002 g. Zawartość zlewki gotować przez 5 min. Ochłodzić do temperatury pokojowej, przenieść ilościowo

wo do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³. Dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać, a następnie przesączyć przez twardy sączek ilościowy nr 390. 100 cm³ przesączu przenieść do parownicy, odparować do sucha, pozostałość wysuszyć w temperaturze 105 °C, ochłodzić w eksykatorze do temperatury pokojowej i zważyć z dokładnością do 0,0002 g.

Zawartość substancji rozpuszczalnych w wodzie (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(m_2 - 0,2) \cdot 2,5}{m_1} \cdot 100 \quad (5)$$

w którym:

m_1 — masa próbki Błękitu żelazowego, g,

m_2 — masa wysuszonej pozostałości, g.

5.4.5.3. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 0,1 %.

5.4.6. Oznaczanie pH wykonać wg PN-80/C-04401.

5.4.7. Oznaczanie pozostałości po przesiewie na sicie

5.4.7.1. Przyrządy i substancje pomocnicze

a) Sito z siatki fosforobrazowej o wymiarach boku oczka kwadratowego 0,063 mm, umieszczone w oprawie z materiału nie korodującego pod wpływem wody, o średnicy około 75 mm i wysokości około 5 mm.

b) Parownica porcelanowa o średnicy około 200 mm.

c) Pędzel o miękkiej sierści o średnicy u nasady około 20 mm.

d) Alkohol etylowy.

5.4.7.2. Wykonanie oznaczania. Odważyć z dokładnością do 0,001 g około 5 g badanego Błękitu żelazowego na szkiełku zegarkowym, przenieść go ilościowo na wysuszone i zważone do stałej masy sito i zwilżyć próbkę błękitu na sicie około 10 cm³ alkoholu etylowego.

Zawartość sita wymieszać pędzlem i umieścić sito z zawartością pod strumieniem wody z kranu, wypływającym z szybkością 300 do 500 cm³ na minutę. Sito z zawartością powinno być umieszczone w odległości około 20 cm od wylotu kurka. Podczas przepływu wody należy cały czas starannie mieszać pędzlem zawartość sita do momentu aż wypływająca z sita woda stanie się bezbarwna. Sprawdzić to należy,

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca projekt normy — Dolnośląskie Zakłady Chemiczne ORGANIKA w Żarowie.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-71/6046-11

a) wprowadzono nowy podział błękitu na gatunki,

b) podano rodzaj błękitu o miękkiej teksturze,

c) dostosowano sposób pobierania i przechowywania próbek do metod pobranych w aktualnych normach przedmiotowych.

d) zmieniono nazwę oznaczania zawartości wody na oznaczanie zawartości substancji lotnych w temperaturze 100 °C.

3. Normy i dokumenty związane

PN-75/C-04400 Pigmenty. Pobieranie i przygotowywanie próbek

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

PN-66/C-04402 Pigmenty nieorganiczne do wyrobów lakierowych. Metody badań

PN-72/C-81015 Biel cynkowa

PN-81/M-78216 Palety ładunkowe płaskie jednopłytowe czterowejściowe bez skrzydeł drewniane 800×1200 — EUR

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

PN-76/P-79005 Opakowania transportowe. Worki papierowe

umieszczając sito w parownicy porcelanowej zawierającej taką ilość wody, aby wysokość jej warstwy nad pozostałością w sicie wynosiła 15 ÷ 20 mm. Zanurzoną w wodzie pozostałość na sicie zamieszczać pędzlem. Jeżeli woda w parownicy pozostanie bezbarwna i nie będzie zawierała widocznych gołym okiem cząstek błękitu, przemywanie należy uznać za zakończone.

Po zakończeniu przemywania sito z pozostałością należy wstawić do suszarki i suszyć w temperaturze 100 ÷ 105 °C do stałej masy. Trwa to około 2 h. Po wysuszeniu i ostudzeniu sita z zawartością w eksykatorze należy pozostałość na sicie przenieść ilościowo za pomocą pędzelka na szkiełko zegarkowe o znanej masie i zważyć.

Pozostałość po przesiewie (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m} \quad (6)$$

w którym:

m — masa badanej próbki błękitu, g,

m_1 — masa pozostałości po przesiewie, g.

5.4.7.3. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną dwu równoległych oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 0,02 %.

5.4.8. Oznaczanie liczby olejowej wykonać wg PN-80/C-04401 p. 2.8, sposób A.

5.4.9. Oznaczanie intensywności barwy należy wykonać wg PN-66/C-04402, stosując zamiast bieli tytanowej biel cynkową wg PN-72/C-81015 i biorąc do oznaczania 0,04 g badanego Błękitu żelazowego oraz 2 g Bieli cynkowej.

5.5. Zaokrąglanie i zapisywanie wyników oznaczeń parametrów — wg 3.2 powinno być zgodne z PN-70/N-02120 p. 3.3.2.

5.6. Zaświadczenie o wynikach badań. Dla każdej partii Błękitu żelazowego producent powinien wystawić zaświadczenie stwierdzające zgodność z wymaganiami normy.

5.7. Ocena wyników badań. Partia produktu jest uznana za dobrą, jeżeli wyniki badań średniej próbki laboratoryjnej reprezentującej tę partię są zgodne z wymaganiami podanymi w rozdz. 3.

Przepisy o ładowaniu i wyładowywaniu wagonów towarowych w komunikacji wewnętrznej. Załącznik nr 10 do artykułu 27, ustęp 4, pkt 4, DKP

Instrukcja o ładowaniu i rozładowywaniu samochodów ciężarowych i przyczep. Zarządzenie Ministra Komunikacji z dnia 7.03.1969 r. (Mon. Pol. nr 24, poz. 123 z 1969 r.)

4. Zalecenia międzynarodowe i normy zagraniczne
RWPG PC 2091-77 Pigменты неорганические. Железосиантовый синий

Anglia BS 283-1965 Prussian blues for paints

Japonia JIS K 5113-1965 Iron Blue, Pigment

USA ASTM D 261-75 Iron blue

5. Symbol wg SWW — 1311-223

6. Symbol wg KTM

gat. I — 1311-223-000-104,

gat. II — 1311-223-000-200.

7. Autor projektu normy — Anna Bryg — Dolnośląskie Zakłady Chemiczne ORGANIKA w Żarowie.

8. Wzorec Błękitu żelazowego jest dostarczany odbiorcom przez producenta na każde żądanie.