

TCVN 7707 : 2007

Xuất bản lần 1

**VẬT LIỆU CHỊU LỬA –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG TITAN DIOXIT**

Refractories – Determination of titanium dioxide

HÀ NỘI – 2007

Lời nói đầu

TCVN 7707 : 2007 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC33 *Vật liệu chịu lửa* hoàn thiện trên cơ sở dự thảo đề nghị của Viện Vật liệu xây dựng – Bộ Xây dựng, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Vật liệu chịu lửa – Xác định hàm lượng titan dioxit

Refractories – Determination of titanium dioxide

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích hoá học để xác định hàm lượng titan dioxit (TiO_2) có hàm lượng nhỏ hơn 5 % trong vật liệu chịu lửa.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi (nếu có).

TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987) Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

TCVN 6819 : 2001 Vật liệu chịu lửa chứa crôm – Phương pháp phân tích hoá học.

TCVN 7190-1 : 2002 Vật liệu chịu lửa – Phương pháp lấy mẫu – Phần 1: Lấy mẫu nguyên liệu và sản phẩm không định hình.

TCVN 7190-2 : 2002 Vật liệu chịu lửa – Phương pháp lấy mẫu – Phần 2: Lấy mẫu và kiểm tra nghiệm thu sản phẩm định hình.

3 Nguyên tắc

Diantipyrilmetan tạo với ion Ti(IV) trong môi trường axit mạnh thành một phức chất màu vàng, cường độ màu tỷ lệ với nồng độ titan có trong dung dịch. Định lượng titan bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng từ 390 nm đến 400 nm.

4 Hoá chất, thuốc thử

4.1 Yêu cầu chung

Hoá chất dùng trong phân tích có độ tinh khiết không thấp hơn “tinh khiết phân tích” (TKPT).

Nước dùng trong quá trình phân tích theo TCVN 4851:1989 (ISO 3696:1987) hoặc nước có độ tinh khiết tương đương (sau đây gọi là “nước”).

4.2 Hoá chất rắn, thuốc thử

Sử dụng các hoá chất và thuốc thử thông thường trong phòng thí nghiệm và:

4.2.1 Natri cacbonat (Na_2CO_3) khan.

4.2.2 Kali cacbonat (K_2CO_3) khan.

4.2.3 Natri tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) khan.

4.2.4 Kali pyrosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) hoặc **kali hydrosulfat (KHSO_4)**.

4.2.5 Hỗn hợp nung chảy 1: trộn đều Na_2CO_3 (4.2.1) với K_2CO_3 (4.2.2) theo tỷ lệ khối lượng 1:1, bảo quản trong bình nhựa kín.

4.2.6 Hỗn hợp nung chảy 2: trộn đều Na_2CO_3 (4.2.1) với K_2CO_3 (4.2.2) và $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (4.2.3) theo tỷ lệ khối lượng 1 : 1 : 1, bảo quản trong bình nhựa kín.

4.2.7 Dikali hexafluorotitan (K_2TiF_6) khan.

4.3 Hoá chất lỏng

4.3.1 Dung dịch axit ascorbic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 5 %. Pha đủ dùng trong một tuần, bảo quản trong chai thủy tinh tối màu.

4.3.2 Dung dịch diantipyrilmetan 2 %

Hoà tan 20 g thuốc thử vào 300 ml nước đã có sẵn 25 ml axit sulfuric đậm đặc, thêm tiếp 2 g đến 3 g axit ascorbic, pha loãng thành 1 lít. Bảo quản trong chai thủy tinh tối màu.

4.3.3 Axit clohydric (HCl) đậm đặc, $d = 1,19$.

4.3.4 Axit clohydric (HCl), dung dịch (1+1).

4.3.5 Axit flohydric (HF) đậm đặc, $d = 1,12$.

4.3.6 Axit sulfuric (H_2SO_4) đậm đặc, $d = 1,84$

4.3.7 Axit sulfuric (H_2SO_4), dung dịch (1+1).

4.3.8 Axit sulfuric (H_2SO_4), dung dịch (1+5).

4.3.9 Axit sulfuric (H_2SO_4), dung dịch 5 %.

4.3.10 Dung dịch tiêu chuẩn gốc titan dioxit ($TiO_2 = 0,1$ mg/ml)

Cân 0,3005 g dikali hexafluorotitan (K_2TiF_6) đã sấy khô vào chén bạch kim, thêm từ 10 ml đến 15 ml dung dịch axit sulfuric (1+1), làm bay hơi trên bếp đến khô, thêm tiếp 5 ml axit, tiếp tục làm bay hơi đến khô và ngừng bốc khói trắng. Chuyển các chất trong chén bạch kim vào cốc thủy tinh bằng dung dịch axit sulfuric 5 %, thêm vào cốc 5 ml axit sulfuric (1+1) và đun tới sôi.

Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1000 ml, dùng dung dịch axit sulfuric 5 % thêm đến vạch định mức, lắc đều.

Dung dịch tiêu chuẩn làm việc ($TiO_2 = 0,05$ mg/ml): Lấy 100 ml dung dịch tiêu chuẩn gốc vào bình định mức dung tích 200 ml, thêm dung dịch axit sulfuric 5 % tới vạch định mức, lắc đều.

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và:

5.1 Cân phân tích, có độ chính xác đến 0,0001 g.

5.2 Tủ sấy, đạt nhiệt độ 300 °C có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.

5.3 Lò nung, đạt nhiệt độ nung ở 1 000 °C \pm 50 °C, có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.

5.4 Chén bạch kim, dung tích 30 ml hoặc 50 ml.

5.5 Bình hút ẩm, đường kính 140 mm hoặc 200 mm.

5.6 Giấy lọc, định lượng không tro, chảy trung bình (đường kính lỗ trung bình khoảng 7 μ m).

5.7 Chày, cối, bằng kim loại (bằng đồng, bằng sắt...).

5.8 Chày, cối nghiền mẫu, bằng mã não.

5.9 Tủ hút hơi độc.

5.10 Máy so màu quang điện hoặc quang phổ kế UV-VIS, có khả năng đo mật độ quang (độ hấp thụ quang) ở bước sóng từ 380 nm đến 400 nm.

TCVN 7707 : 2007

5.11 Bếp điện, bếp cách thủy.

5.12 Bình định mức, dung tích 100 ml, 200 ml, 250 ml, 500 ml và 1 000 ml.

5.13 Pipet, dung tích 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 25 ml và 50 ml.

5.14 Ống đong, dung tích 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml và 500 ml.

5.15 Sàng, có kích thước lỗ: 0,063 mm; 0,10 mm và 0,20 mm.

6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

6.1 Lấy mẫu

Theo TCVN 7190-1 : 2002 và TCVN 7190-2 : 2002.

6.2 Chuẩn bị mẫu thử

Khối lượng mẫu thử cần thiết không ít hơn 500 g, kích thước hạt không lớn hơn 4 mm.

Trộn đều mẫu thử, dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 100 g, nghiền nhỏ đến lọt hết qua sàng 0,20 mm. Dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 50 g, tiếp tục nghiền nhỏ đến lọt hết qua sàng 0,10 mm (khi gia công mẫu thử, nếu sử dụng dụng cụ bằng thép, phải dùng nam châm để loại sắt lẫn vào mẫu). Dùng phương pháp chia tư lấy khoảng từ 15 g đến 20 g nghiền mịn trên cối mã não đến lọt hết qua sàng 0,063 mm làm mẫu phân tích hoá học, phần còn lại bảo quản làm mẫu lưu.

Mẫu để phân tích hoá học được sấy ở nhiệt độ $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, đến khối lượng không đổi.

Chỉ tiêu phân tích được tiến hành song song trên hai lượng cân mẫu thử và một thí nghiệm trắng (bao gồm các lượng thuốc thử như đã nêu trong tiêu chuẩn, nhưng không có mẫu thử) để hiệu chỉnh kết quả.

7 Phân giải mẫu thử

Mẫu thử được phân giải tạo thành dung dịch để phân tích xác định hàm lượng titan dioxit (TiO_2) có trong mẫu, theo một trong các cách dưới đây:

7.1 Phân giải mẫu bằng hỗn hợp kiềm cacbonat

Phương pháp này áp dụng cho mẫu có hàm lượng Al_2O_3 không lớn hơn 45 %.

Cân khoảng 0,5 g mẫu thử (chuẩn bị theo điều 6) chính xác đến 0,0001 g, chuyển vào chén bạch kim đã có sẵn khoảng từ 3 g từ 4 g hỗn hợp nung chảy 1 (4.2.5), trộn đều, phủ lên trên một lớp mỏng hỗn hợp nung chảy nữa (dày khoảng 3 mm).

Nung mẫu thử trong lò ở nhiệt độ khoảng 1 000 °C trong thời gian từ 45 phút đến 60 phút đến tan trong. Lấy chén ra khỏi lò, để nguội, dùng dung dịch axit HCl (1+1) để chuyển toàn bộ khối nung chảy vào bát sứ, tráng rửa sạch chén bạch kim. Đặt bát sứ bằng mặt kính đồng hồ, thêm từ từ 20 ml đến 30 ml axit clohydric đậm đặc vào bát sứ. Sau khi mẫu tan hết (ngừng sủi bọt), dùng bình tia nước nóng tráng rửa thành bát, mặt kính, thêm vào bát sứ 1 ml axit sulfuric (1+1) khuấy đều.

Làm bay hơi dung dịch trong bát sứ đến khô trên bếp cách thuỷ hoặc cách cát. Khi các chất trong bát sứ gần khô kiệt, dùng đũa thuỷ tinh dầm nát các hạt muối mới tạo ra. Sau khi mẫu khô, tiếp tục cô mẫu thêm khoảng từ 1 giờ đến 1,5 giờ đến khô kiệt.

Làm nguội bát sứ, thêm vào đó 15 ml axit clohydric đậm đặc, để yên 10 phút. Thêm vào bát sứ khoảng 80 ml nước cất đun sôi, khuấy cho tan muối, lọc dung dịch qua giấy lọc chảy trung bình, nước lọc rửa thu vào bình định mức dung tích 500 ml, dùng nước cất nóng rửa sạch bát sứ và giấy lọc đến hết ion clo trong nước rửa (thử bằng dung dịch AgNO_3 0,5 %).

Cho giấy lọc có kết tủa vào chén bạch kim rồi đốt cháy giấy lọc trên bếp điện. Đưa chén bạch kim vào lò nung, tăng nhiệt độ đến $1000 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$, giữ mẫu ở nhiệt độ này khoảng từ 1 giờ – 1,5 giờ. Làm nguội chén bạch kim trong bình hút ẩm. Tẩm ướt kết tủa trong chén bằng vài giọt nước, thêm tiếp vào chén 0,5 ml axit sulfuric (1+1) và 15 ml axit flohydric (4.3.5), làm bay hơi từ từ trên bếp điện đến khô. Thêm vào chén từ 8 ml đến 10 ml axit flohydric và làm bay hơi đến khi chén ngừng bốc khói trắng. Nung cạn còn lại trong chén bạch kim với khoảng từ 2 g đến 3 g kali pyrosulfat (4.2.4) ở nhiệt độ $750 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ đến tan trong. Làm nguội chén bạch kim và hoà tan khối chảy trong cốc thuỷ tinh đã có sẵn 50 ml nước và 10 ml axit clohydric đậm đặc. Đun nhẹ dung dịch trong cốc để làm tan mẫu.

Sau khi mẫu tan hết, dùng dung dịch HCl (1+1) rửa sạch chén bạch kim, để nguội. Gộp dung dịch này vào dung dịch trong bình định mức 500 ml, thêm nước cất tới vạch định mức, lắc đều. Dung dịch này dùng để xác định thành phần titan dioxit có trong mẫu.

7.2 Phân giải mẫu bằng cách tách loại trực tiếp silic dioxit

Phương pháp này áp dụng cho mẫu có hàm lượng Al_2O_3 lớn hơn 45 %.

Cân 0,2 g mẫu thử (chuẩn bị theo điều 6) chính xác đến 0,0001 g, chuyển mẫu vào chén bạch kim, tẩm ướt mẫu bằng vài giọt nước, thêm tiếp vào chén 0,5ml axit sulfuric (1+1) và 15 ml axit flohydric (4.3.5), làm bay hơi từ từ trên bếp điện đến khô, thêm tiếp vào chén từ 8 ml đến 10 ml axit flohydric và làm bay hơi đến khi chén ngừng bốc khói trắng. Nung cạn còn lại trong chén bạch kim với khoảng 2 g đến 3 g kali pyrosulfat (4.2.4) ở nhiệt độ $750 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ đến tan trong. Làm nguội chén bạch kim và hoà tan khối chảy trong cốc thuỷ tinh đã có sẵn 50 ml nước và 10 ml axit clohydric đậm đặc. Đun nhẹ dung dịch trong cốc để làm tan mẫu. Sau khi mẫu tan hết, dùng

TCVN 7707 : 2007

dung dịch HCl (1+1) rửa sạch chén bạch kim, để nguội. Chuyển dung dịch thu được vào bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước tới vạch định mức, lắc đều.

Dung dịch này dùng để xác định thành phần titan dioxit có trong mẫu.

7.3 Phân giải mẫu bằng hỗn hợp kiềm cacbonat và natri borat

Phương pháp này chỉ áp dụng trong trường hợp mẫu không tan hoàn toàn theo phương pháp quy định trong điều 7.1 và 7.2.

Cân 0,2 g mẫu thử (chuẩn bị theo điều 5) chính xác đến 0,0001 g, chuyển mẫu vào chén bạch kim, tẩm ướt mẫu bằng vài giọt nước, thêm tiếp vào chén 0,5 ml axit sulfuric (1+1) và 15 ml axit flohydric (4.3.5), làm bay hơi từ từ trên bếp điện đến khô, thêm vào chén từ 8 ml đến 10 ml axit flohydric và làm bay hơi đến khi chén ngừng bốc khói trắng. Nung cạn còn lại trong chén bạch kim với khoảng 2 g đến 3 g hỗn hợp nung chảy 2 (4.2.6) ở nhiệt độ khoảng 1000 °C trong khoảng thời gian từ 25 phút đến 30 phút đến tan trong. Lấy chén ra khỏi lò, khi hỗn hợp còn chảy lỏng, nghiêng thành chén và xoay tròn nhẹ chén, để hỗn hợp còn lỏng bám thành một lớp mỏng trên thành chén, để nguội.

Cho chén vào cốc thuỷ tinh dung tích 250 ml đã có sẵn 30 ml axit sulfuric (1+5), nghiêng chén bạch kim để ngâm mẫu trong axit khoảng 15 phút. Đun nhẹ dung dịch trong cốc để làm tan mẫu. Sau khi mẫu tan hết, dùng dung dịch HCl (1+1) rửa sạch chén bạch kim, để nguội. Chuyển dung dịch thu được vào bình định mức dung tích 250 ml, dùng dung dịch axit clohydric (1+1) định mức tới vạch, lắc đều. Dung dịch này dùng để xác định thành phần titan dioxit có trong mẫu.

Đối với mẫu vật liệu chịu lửa chứa crôm mẫu thử được phân giải, tách loại SiO₂ và crôm theo TCVN 6819 : 2001. Dung dịch sau khi đã tách loại SiO₂ và crôm dùng để xác định titan dioxit (TiO₂).

8 Cách tiến hành

Hút một lượng chính xác dung dịch mẫu thử thu được ở điều 6.1, 6.2 hoặc 6.3 sao cho hàm lượng TiO₂ nằm trong khoảng đường chuẩn thiết lập vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm 10 ml axit ascorbic 5 % (4.3.1), thêm tiếp 15 ml dung dịch HCl (1+1) lắc đều, để yên dung dịch khoảng 30 phút.

Thêm vào bình 15 ml dung dịch thuốc thử diantipyrimetan 2 % (4.3.2), thêm nước tới vạch định mức, lắc đều.

Sau 60 phút đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng từ 390 nm đến 400 nm. Từ giá trị độ hấp thụ quang đo được, dựa vào đồ thị chuẩn tìm được hàm lượng titan dioxit có trong bình.

Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả.

Xây dựng đồ thị chuẩn: Lấy 8 bình định mức dung tích 100 ml, lần lượt cho vào mỗi bình một thể tích dung dịch tiêu chuẩn titan làm việc ($\text{TiO}_2 = 0,05 \text{ mg/ml}$) theo thứ tự sau: 0 ml ; 2 ml; 4 ml; 6 ml; 8 ml; 10 ml; 12 ml và 14 ml, thêm 10 ml axit ascorbic 5 % (4.3.1), thêm tiếp 15 ml dung dịch HCl (1+1) lắc đều, để yên dung dịch khoảng 30 phút.

Thêm vào bình 15 ml dung dịch thuốc thử diantipyrilmetan 2 % (4.3.2), thêm nước tới vạch định mức, lắc đều.

Sau 60 phút đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng từ 390 nm đến 400 nm, dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng (lấy từ thí nghiệm trắng).

Từ lượng titan dioxit có trong mỗi bình và giá trị độ hấp thụ quang tương ứng xây dựng đồ thị chuẩn.

9 Tính kết quả

9.1 Hàm lượng titan dioxit, tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{m}{m_x} \times 100$$

trong đó:

m là lượng titan dioxit tìm được từ đồ thị chuẩn, tính bằng gam;

m_x là khối lượng mẫu có trong dung dịch lấy đem xác định TiO_2 , tính bằng gam.

9.2 Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,04 %, nếu lớn hơn giới hạn trên phải tiến hành thử lại.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo kết quả thử nghiệm bao gồm ít nhất các thông tin sau:

- các thông tin cần thiết để nhận biết mẫu thử một cách đầy đủ;
 - các bước tiến hành thử khác với quy định của tiêu chuẩn này (ghi rõ tài liệu viện dẫn);
 - các kết quả thử;
 - các tình huống có ảnh hưởng đến kết quả thử;
 - viện dẫn tiêu chuẩn này;
 - ngày, tháng, năm tiến hành thử nghiệm.
-