

BỘ XÂY DỰNG**CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM****Độc lập - Tự do - Hạnh phúc****Số: 39/2006/QĐ-BXD****Hà Nội, ngày 27 tháng 12 năm 2006****QUYẾT ĐỊNH****Về việc ban hành TCXDVN 378: 2006 "Vật liệu chịu lửa -
Phương pháp xác định hàm lượng Titan điôxit" (78)****BỘ TRƯỞNG BỘ XÂY DỰNG**

*Căn cứ Nghị định số 36/2003/NĐ-CP
ngày 04/4/2003 của Chính phủ quy định
chức năng, nhiệm vụ, quyền hạn và cơ
cấu tổ chức Bộ Xây dựng;*

*Xét đề nghị của Vụ trưởng Vụ Khoa
học Công nghệ,*

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Ban hành kèm theo Quyết
định này 01 Tiêu chuẩn xây dựng Việt
nam:

TCXDVN 378: 2006 "Vật liệu chịu**lửa - Phương pháp xác định hàm lượng
Titan điôxit"**

Điều 2. Quyết định này có hiệu lực
sau 15 ngày, kể từ ngày đăng Công báo.

Điều 3. Các Ông Chánh Văn phòng
Bộ, Vụ trưởng Vụ Khoa học Công nghệ
và Thủ trưởng các đơn vị có liên quan
chịu trách nhiệm thi hành Quyết định
này./.

**KT. BỘ TRƯỞNG
THỨ TRƯỞNG****Nguyễn Văn Liên**

TCXDVN 378: 2006

VẬT LIỆU CHỊU LỬA - PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH
HÀM LƯỢNG TITAN DIOXIT

Refractory materials - Test method for determination of titanium dioxide

09691538

LỜI NÓI ĐẦU

TCXDVN 378: 2006 "Vật liệu chịu lửa - Phương pháp xác định hàm lượng Titan dioxit" do Viện Vật liệu Xây dựng - Bộ Xây dựng biên soạn, Vụ Khoa học và Công nghệ - Bộ Xây dựng đề nghị và Bộ Xây dựng ban hành theo Quyết định số 39/2006/QĐ-BXD ngày 27 tháng 12 năm 2006.

TCXDVN 378: 2006

**Vật liệu chịu lửa - Phương pháp xác định
hàm lượng titan dioxit**

Refractory materials - Test method for determination of titanium dioxide

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích hóa 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

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

TCVN 7190: 2002 Vật liệu chịu lửa - Phương pháp lấy mẫu.

TCVN 6533: 1999 Vật liệu chịu lửa Alumosilicat - Phương pháp phân tích hóa học.

TCVN 6819: 2001 Vật liệu chịu lửa chứa Crôm - Phương pháp phân tích hóa học.

3 Quy định chung

3.1 Cân dùng trong quá trình phân tích có độ chính xác đến 0,0001g.

3.2 Hóa 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”).

3.3 Hóa chất pha loãng theo tỷ lệ thể tích được đặt trong ngoặc đơn. Ví dụ HCl (1 + 3) là dung dịch gồm 1 thể tích HCl đậm đặc với 3 thể tích nước.

3.4 Khối lượng riêng (d) của thuốc thử đậm đặc được tính bằng gam trên centimet khối (g/cm^3).

3.5 Chỉ tiêu phân tích được tiến hành trên mẫu thử đã được gia công theo mục 6

3.6 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.

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không được vượt giới hạn cho phép, nếu vượt giới hạn cho phép phải tiến hành phân tích lại

3.7 Kết quả cuối cùng là trung bình

cộng của hai kết quả phân tích tiến hành song song, tính bằng phần trăm(%).

4 Hóa chất, Thuốc thử

4.1 Hóa chất rắn, thuốc thử

4.1.1 Natri cacbonat (Na_2CO_3) khan.

4.1.2 Kali cacbonat (K_2CO_3) khan.

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

4.1.4 Kali pyrosunphat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) hoặc kali hydrosunphat (KHSO_4).

4.1.5 Hỗn hợp nung chảy 1: trộn đều Na_2CO_3 (4.1.1) với K_2CO_3 (4.1.2) theo tỷ lệ khối lượng 1:1, bảo quản trong bình nhựa kín.

4.1.6 Hỗn hợp nung chảy 2: trộn đều Na_2CO_3 (4.1.1) với K_2CO_3 (4.1.2) và $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (4.1.3) theo tỷ lệ khối lượng 1:1:1, bảo quản trong bình nhựa kín.

4.1.7 Dikali hexafluorotitan (K_2TiF_6) khan.

4.2 Hóa chất lỏng

4.2.1 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.

4.2.2 Dung dịch Diantipyrilmetan 2%:

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

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

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

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

4.2.6 Axit sunfuric (H_2SO_4) đậm đặc, $d = 1,84$

4.2.7 Axit sunfuric (H_2SO_4), dung dịch (1 + 1).

4.2.8 Axit sunfuric (H_2SO_4), dung dịch (1 + 5).

4.2.9 Axit sunfuric (H_2SO_4), dung dịch 5%.

4.2.10 Dung dịch tiêu chuẩn gốc Titan dioxit ($\text{TiO}_2 = 0,1\text{mg/ml}$):

Cân 0,3005 gam dikali hexafluorotitan (K_2TiF_6) đã sấy khô vào chén bạch kim, thêm từ 10ml đến 15ml dung dịch axit sunfuric (1 + 1), làm bay hơi trên bếp đến khô, thêm tiếp 5ml axit nữa, 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 sunfuric 5%, thêm vào cốc 5ml axit sunfuric (1 + 1) và đun tới sôi.

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

* Dung dịch tiêu chuẩn làm việc
($\text{TiO}_2 = 0,05\text{mg/ml}$):

Lấy 100ml dung dịch tiêu chuẩn gốc vào bình định mức dung tích 200ml, thêm dung dịch axit sunfuric 5% tới vạch định mức, lắc đều.

5 Thiết bị, dụng cụ

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

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

5.3 Lò nung đạt nhiệt độ $1000^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.

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

5.5 Bình hút ẩm $\Phi 140\text{mm}$ hoặc $\Phi 200\text{mm}$

5.6 Giấy lọc định lượng không tro chảy trung bình (đường kính lỗ trung bình khoảng $7\mu\text{m}$).

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

5.11 Bếp điện, bếp cách thủy.

5.12 Bình định mức dung tích 100ml, 200ml, 250ml, 500ml, 1000ml.

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

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

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

6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

6.1 Lấy mẫu

Mẫu vật liệu chịu lửa dùng cho phân tích hóa học được lấy theo các quy định về lấy và chuẩn bị mẫu theo TCVN 7190: 2002.

6.2 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử đưa tới phòng phân tích hóa có khối lượng không ít hơn 500g, kích thước hạt không lớn hơn 4mm.

Trộn đều mẫu thử, dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 100g, nghiền nhỏ đến lọt hết qua sàng 0,20mm. Dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 50g, tiếp tục nghiền nhỏ đến lọt hết qua sàng 0,10mm (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 15g đến 20g nghiền mịn trên cối mã não đến lọt hết qua sàng 0,063mm làm mẫu

phân tích hóa học, phần còn lại bảo quản làm mẫu lưu.

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

7 Nguyên tắc thử

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 390nm - 400nm.

8 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:

8.1 Phân giải mẫu bằng hỗn hợp kiềm cacbonat.

Phương pháp này áp dụng cho mẫu có hàm lượng $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 45\%$.

Cân khoảng 0,5g mẫu thử (chuẩn bị theo mục 6) chính xác đến 0,0001g, chuyển vào chén bạch kim đã có sẵn khoảng 3g - 4g hỗn hợp nung chảy 1 (4.1.5), trộn đều, phủ lên trên một lớp mỏng hỗn hợp nung chảy nữa (dày khoảng 3mm).

Nung mẫu thử trong lò ở nhiệt độ khoảng 1000°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 20ml - 30ml 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 1ml axit sunfuric (1 + 1) khuấy đều.

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

Làm nguội bát sứ, thêm vào đó 15ml axit clohydric đậm đặc, để yên 10 phút. Thêm vào bát sứ khoảng 80ml 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 500ml, 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 $1000^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$, 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 0,5ml axit sunfuric (1 + 1) và 15ml axit flohydric (4.2.3), làm bay hơi từ từ trên bếp điện đến khô. Thêm vào chén từ 8ml đến 10ml axit flohydric và làm bay hơi đến khi chén ngừng bốc khói trắng. Nung cạn còn lại trong chén bạch kim với khoảng 2g - 3g kali pyrosunphat (4.1.4) ở nhiệt độ $750^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ đến tan trong. Làm nguội chén bạch kim và hòa tan khối chảy trong cốc thủy tinh đã có sẵn 50ml nước và 10ml 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 500ml, thêm nước cất tới vạch định mức, lắc đều. Dung dịch này dùng để xác định thành phần titan dioxit có trong mẫu.

8.2 Phân giải mẫu bằng cách tách loại trực tiếp silic dioxit.

Phương pháp này áp dụng cho mẫu có hàm lượng $\text{Al}_2\text{O}_3 > 45\%$.

Cân 0,2g mẫu thử (chuẩn bị theo mục 6) chính xác đến 0,0001g, chuyển mẫu vào chén bạch kim, tẩm ướt mẫu bằng vài giọt nước, thêm tiếp vào chén 0,5ml

axit sunfuric (1 + 1) và 15ml axit flohydric (4.2.3), làm bay hơi từ từ trên bếp điện đến khô, thêm tiếp vào chén từ 8ml đến 10ml axit flohydric và làm bay hơi đến khi chén ngừng bốc khói trắng. Nung cạn còn lại trong chén bạch kim với khoảng 2g - 3g kali pyrosunphat (4.1.4) ở nhiệt độ $750^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ đến tan trong. Làm nguội chén bạch kim và hòa tan khối chảy trong cốc thủy tinh đã có sẵn 50ml nước và 10ml 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. Chuyển dung dịch thu được vào bình định mức dung tích 250ml, thêm nước tới vạch định mức, lắc đều.

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

8.3 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 mục (8.1, 8.2).

Cân 0,2g mẫu thử (chuẩn bị theo mục 6) chính xác đến 0,0001g, chuyển mẫu vào chén bạch kim, tẩm ướt mẫu bằng vài giọt nước, thêm tiếp vào chén 0,5ml axit sunfuric (1 + 1) và 15ml axit flohydric (4.2.3), làm bay hơi từ từ trên bếp điện đến khô, thêm vào chén từ 8ml đến

10ml axit flohydric và làm bay hơi đến khi chén ngừng bốc khói trắng. Nung chén còn lại trong chén bạch kim với khoảng 2g - 3g hỗn hợp nung chảy 2 (4.1.6) ở nhiệt độ khoảng 1000°C trong khoảng thời gian từ 25 phút - 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 thủy tinh dung tích 250ml đã có sẵn 30ml axit sunfuric (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 250ml, 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 SiO_2 và Crôm theo TCVN 6819: 2001. Dung dịch sau khi đã tách loại SiO_2 và Crôm dùng để xác định Titan dioxit (TiO_2).

9 Tiến hành thử

Hút một lượng chính xác dung dịch mẫu thử thu được ở mục 8.1, 8.2 hoặc

8.3 sao cho hàm lượng TiO_2 nằm trong khoảng đường chuẩn thiết lập vào bình định mức dung tích 100ml, thêm 10ml axit ascorbic 5% (4.2.1), thêm tiếp 15ml dung dịch HCl (1 + 1) lắc đều, để yên dung dịch khoảng 30 phút.

Thêm vào bình 15ml dung dịch thuốc thử Diantipyrilmetan 2% (4.2.2), thêm nước tới vạch định mức, lắc đều.

Sau 60 phút đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng 390nm - 400nm. 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 100ml, 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: 0ml; 2ml; 4ml; 6ml; 8ml; 10ml; 12ml và 14ml, thêm 10ml axit ascorbic 5% (4.2.1), thêm tiếp 15ml dung dịch HCl (1 + 1) lắc đều, để yên dung dịch khoảng 30 phút.

Thêm vào bình 15ml dung dịch thuốc thử Diantipyrilmetan 2% (4.2.2), thêm nước tới vạch định mức, lắc đều.

Sau 60 phút đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng 390nm - 400nm,

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.

10 Tính kết quả

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.

Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,04%.

11 Báo cáo kết quả 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;
- Ngày, tháng, năm tiến hành thử nghiệm.