

MATERIAŁY BUDOWLANE	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-86
	Skalne surowce mineralne	6710-03/27
	Metody badań	
	Oznaczanie zawartości tlenku tytanowego (TiO ₂)	Grupa katalogowa 0710

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot arkusza normy. Przedmiotem niniejszego arkusza normy jest oznaczanie zawartości tlenu tytanowego (TiO₂).

1.2. Zakres stosowania i postanowienia ogólne — wg BN-86/6710-03/01.

Przy zawartości tlenu tytanowego (TiO₂):

— 0,002 ÷ 1,0%(m/m) należy stosować metodę fotometryczną z kwasem chromotropowym — wg 2.1,

— 0,2 ÷ 1,0%(m/m) można stosować metody fotometryczne z kwasem chromotropowym — wg 2.1 lub z dwuantyrylometanem — wg 2.2,

— 1,0 ÷ 2,0%(m/m) należy stosować metodę fotometryczną z dwuantyrylometanem — wg 2.2.

2. METODY BADAŃ

2.1. Metoda fotometryczna z kwasem chromotropowym

2.1.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na pomiarze absorpcji promieniowania o długości fali $\lambda = 460$ nm przez żółty kompleks tytanu z kwasem chromotropowym.

2.1.2. Przyrządy

a) Spektrofotometr lub fotokolorymetr z pełnym wyposażeniem (filtr niebieski).

b) Waga analityczna o dokładności ważenia do 0,0002 g.

c) Parownica platynowa lub teflonowa.

d) Suszarka elektryczna umożliwiająca utrzymanie temperatury 105 ÷ 110°C.

e) Szczypce metalowe z platynowymi nasadkami.

2.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas siarkowy, roztwór 1+1.

b) Kwas fluorowodorowy 40%(m/m).

c) Kwas solny (1,18) i roztwory 1+1, 10%(m/m), 1+9.

d) Węglan sodowy bezwodny.

e) Pirosiarczan potasowy.

f) Kwas askorbinowy, roztwór 2%(m/m), przygotowany każdorazowo do danej serii pomiarów.

g) Kwas chromotropowy, roztwór 1%(m/m):

1,00 g soli dwusodowej kwasu chromotropowego rozpuścić w wodzie, dodać 20 ml roztworu kwasu askorbinowego 2%(m/m) i uzupełnić wodą do objętości 100 ml. Roztwór 1%(m/m) kwasu chromotropowego należy przechowywać w butelce z ciemnego szkła, nie dłużej niż miesiąc.

h) Octan sodowy, roztwór 15%(m/m).

i) Amoniak, roztwór 1+1.

j) Wzorcowe roztwory tlenu tytanowego.

Roztwór wzorcowy podstawowy zawierający w 1 ml 0,1 mg TiO₂.

0,1000 g dwutlenku tytanowego wyprażonego w temperaturze 1100°C do stałej masy stopić w tyglu platynowym z 1,5 g pirosiarcznanu potasowego. Stop ochłodzić i rozpuścić w 100 ml roztworu kwasu solnego 1+1. Roztwór przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml i uzupełnić do kreski wodą.

Roztwór wzorcowy roboczy zawierający w 1 ml 0,01 mg TiO₂.

Bezpośrednio przed użyciem, w celu sporządzenia krzywej wzorcowej, 50 ml roztworu wzorcowego przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, dodać 100 ml kwasu solnego 1+1, rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.

k) Papierek wskaźnikowy uniwersalny do sprawdzenia pH.

2.1.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 8 kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć z biurety odpowiednie ilości roztworu wzorcowego roboczego tak, aby najmniejsze stężenie w kolbie wyniosło 0,005 mg TiO₂, a największe 0,5 mg TiO₂ w 100 ml. Do każdej kolby dodać po 5 ml roztworu kwasu askorbino-owego i odczekać 10 min. Następnie dodać po 2 ml roztworu kwasu chromotropowego, amoniaku pH 2 wobec papierka uniwersalnego, po 10 ml roztworu octanu sodowego i dopełnić wodą do kreski, wymieszać. Po upływie 20 min mierzyć wartość absorpcji przy długości fali $\lambda = 460$ nm. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślić krzywą wzorcową.

Zgłoszona przez Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Kruszyw Budowlanych
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Techniki Budowlanej w Warszawie dnia 9 września 1986 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 kwietnia 1987 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 15/1986, poz. 30)

2.1.5. Przygotowanie roztworu do badań w zależności od zawartości krzemionki w surowcu

2.1.5.1. Przygotowanie roztworu do oznaczania z surowców mineralnych o zawartości krzemionki poniżej 95%(m/m). W parownicy platynowej odważyć 2 g próbki analitycznej przygotowanej zgodnie z BN-86/6710-03/02 i wysuszyć do stałej masy wg PN-81/C-01055. Odważyć zwilżyć 10 kroplami kwasu siarkowego, dodać 30 ml kwasu fluorowodorowego i ogrzewać na łaźni wodnej w ciągu 1 h. Po tym czasie, w przypadku niecałkowitego rozkładu próbki, dodać jeszcze 15 ml kwasu fluorowodorowego i ogrzewać przez następne 0,5 h na łaźni piaskowej; odparować do obfitych białych dymów SO_3 , dodać 10 ml roztworu kwasu solnego 10%(V/V), ogrzać zawartość parownicy pod szkiełkiem zegarkowym do wrzenia i po ostudzeniu przesączyć przez gęsty sączek zbierając przesącz do kolby pomiarowej pojemności 200 ml. Sączek przemyć ciepłą wodą. Sączek wraz z pozostałością umieścić w tym samym tyglu, wysuszyć, spopielić, a pozostałość stopić z 0,5 g pirosiarczanu potasowego. Stop rozpuścić w 10 ml roztworu kwasu solnego 1+1 na gorąco. W przypadku gdy w roztworze po rozpuszczeniu pozostałości występują minerały ciemne, roztwór należy przesączyć przez mały gęsty sączek, sączek przemyć gorącym roztworem kwasu solnego 1+9 i wodą, spopielić i pozostałość stopić z 0,5 g węgla sodowego. Stop rozpuścić w roztworze kwasu solnego i dołączyć do poprzedniego roztworu pozostającego w kolbie. Otrzymany po rozpuszczeniu stopu roztwór dołączyć do kolby zawierającej przesącz po roztwarzaniu próbki kwasami. Uzupełnić roztwór w kolbie do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Równolegle wykonać ślepą próbę, która zawiera wszystkie odczynniki i roztwory poza badaną próbką oraz obejmuje wszystkie czynności związane z roztwarzaniem próby.

2.1.5.2. Przygotowanie roztworu do oznaczania z surowców mineralnych o zawartości krzemionki powyżej 95%(m/m). W tyglu platynowym odważyć 1 g próbki analitycznej przygotowanej zgodnie z BN-86/6710-03/02 sprawdzić stałą masę wg PN-81/C-01055, wymieszać z 6 g węgla sodowego. Nakryć tygiel pokrywką platynową i ogrzewać w piecu lub nad palnikiem do całkowitego stopienia próbki. Tygiel wraz z pokrywką włożyć do parowniczkę szklanej lub porcelanowej pojemności 300 ml, dodać porcjami 50 ml wody, przykryć parownicę szkiełkiem zegarkowym i dodać 50 ml kwasu solnego 1+1. Parownicę ogrzewać na płytce grzejnej dopóki stop nie rozpuści się całkowicie, zdjąć szkiełko zegarkowe, opłukać je wodą nad parownicą, tygiel i pokrywkę przemyć również starannie wodą. Zawartość parownicy odparować do sucha na łaźni wodnej. Pręcikiem szklanym rozgnieść utworzone grudki, po czym wstawić parownicę do suszarki o temperaturze $105 \div 110^\circ\text{C}$. Po ostudzeniu zwilżyć zawartość parownicy 20 ml kwasu solnego (1,18), ogrzać do 50°C , pozostawić na 10 min, dodać 100 ml gorącej wody, wymieszać i po opadnięciu osadu przesączyć przez gęsty sączek. Osad przemyć 2-3 razy gorącym roztworem kwasu solnego 1+9, a następnie gorącą wodą do zaniku

reakcji na jony chlorkowe. Przesączyć przeniesić do tej samej parownicy, odparować do sucha na łaźni wodnej i pozostawić na 1 h w suszarce o temperaturze $105 \div 110^\circ\text{C}$. Po ostudzeniu zawartość zawierającą wydzieloną dodatkowo niewielką ilość krzemionki zwilżyć 10 ml kwasu solnego (1,18) i po 10 min dodać 40 ml gorącej wody. Przesączyć przez mały gęsty sączek zbierając przesącz w kolbie pomiarowej pojemności 200 ml. Sączek przemyć najpierw gorącym roztworem kwasu solnego 1+9, a następnie gorącą wodą. Oba sączki z osadami krzemionki umieścić w tyglu platynowym, w którym stapiano próbkę, wysuszyć, sączki spopielić, całość wyprażyć w temperaturze 1000°C . Wyprażony osad zwilżyć kilkoma kroplami kwasu siarkowego, dodać 10 ml kwasu fluorowodorowego i odparować początkowo na łaźni wodnej, a po rozpuszczeniu na łaźni piaskowej do pojawienia się dymów SO_3 . Po ostudzeniu dodać 5 ml kwasu fluorowodorowego i odparować do sucha. Pozostałość w tyglu stopić z niewielką ilością pirosiarczanu potasowego, rozpuścić w gorącej wodzie zakwaszonej kwasem solnym i otrzymany roztwór dołączyć do przesączu w kolbie pomiarowej. Uzupełnić objętość kolby do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Równolegle wykonać ślepą próbę, która zawiera wszystkie odczynniki i roztwory, poza badaną próbką oraz obejmuje wszystkie czynności związane z przygotowaniem roztworu do oznaczania.

2.1.6. Wykonanie oznaczania. Do 8 kolb pomiarowych pojemności 100 ml pobrać $10 \div 50$ ml roztworu przygotowanego wg 2.1.5.1 lub 2.1.5.2, dodać 5 ml roztworu kwasu askorbinowego i dalej postępować jak w 2.1.4. Jako odnośnik przy pomiarze absorpcji stosować roztwór ślepej próby zawierający takie same ilości odczynników, jak roztwór badany. Do oznaczania tlenu tytanowego można wykorzystać również roztwór otrzymany po oddzieleniu krzemionki — wg BN-86/6710-03/24.

2.1.7. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu tytanowego (X) obliczyć w procentach (m/m) wg wzoru

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

m_1 — masa TiO_2 odczytana z krzywej wzorcowej,
 m — masa próbki odpowiadająca pobranej do oznaczania części roztworu wg 2.1.6, g.

2.1.8. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać — przy zawartości tlenu tytanowego:

do 0,10%(m/m) — 0,02%(m/m),
 od 0,10 do 0,20%(m/m) — 0,04%(m/m),
 od 0,20 do 1,0%(m/m) — 0,05%(m/m).

2.2. Metoda fotometryczna z dwuantypirylometanem

2.2.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na pomiarze absorpcji promieniowania o długości fali $\lambda = 400 \div 430$ nm przez żółty kompleks tytanu z dwuantypirylometanem (dla specolu $\lambda = 413$ nm).

2.2.2. Przyrządy — wg 2.1.2.**2.2.3. Odczynniki i roztwory**

a) ÷ f) — wg 2.1.3.

g) Siarczan miedziowy, roztwór 5%(m/m).

h) Dwuantypirylometan, roztwór 5%(m/m) w roztworze kwasu solnego o stężeniu molowym $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$. Jeżeli przy przechowywaniu roztworu wydzieli się krystaliczny osad, należy roztwór ogrzewać w temperaturze $40 \div 50^\circ\text{C}$, do rozpuszczenia się osadu.

i) **Roztwór wzorcowy podstawowy** tlenku tytanowego o stężeniu 0,1 mg TiO_2 w 1 ml, przygotowany wg 2.1.3j).

Bezpośrednio przed użyciem 50 ml roztworu wzorcowego przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 5 ml kwasu solnego 1+1, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. 1 ml tego roztworu zawiera 0,05 mg TiO_2 .

2.2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do 8 kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć z biurety odpowiednie ilości roztworu wzorcowego tlenku tytanowego tak, aby najmniejsze stężenie w kolbie wynosiło 0,05 mg TiO_2 , a największe 0,5 mg TiO_2 w 100 ml. Do każdej kolby dodać po 10 ml kwasu solnego 1+1, po 5 ml kwasu askorbinowego, po 2 krople roztworu siarczanu miedziowego i po 10 ml roztworu dwuantypirylometanu. Po 30 min roztwory w kolbach uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Jako odnośnik stosować roztwór bez dodatku roztworu wzorcowego tlenku tytanowego. Na podstawie odczytanych wartości absorpcji i odpowiadających im stężeń tlenku tytanowego

wykreślić krzywą wzorcową. Pomiary absorpcji roztworów wykonać przy długości fali $\lambda = 400 \div 430 \text{ nm}$.

2.2.5. Wykonanie oznaczania. Przygotowanie roztworu do oznaczania należy wykonać wg 2.1.5.2. Do kolb pomiarowych pojemności 100 ml pobrać $5 \div 50 \text{ ml}$ roztworu, dodać 10 ml roztworu kwasu solnego 1+1 i dalej postępować jak w 2.2.4. Jako odnośnik przy pomiarze absorpcji stosować roztwór ślepej próby wychodząc z roztworu zawierającego takie same ilości odczynników, jak roztwór badany. Do oznaczania tlenku tytanowego można wykorzystać również roztwór otrzymany po oddzieleniu krzemionki — wg BN-86/6710-03/24.

2.2.6. Obliczanie wyników. Zawartość tlenku tytanowego (X) obliczyć w procentach (m/m) wg wzoru

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

m_1 — masa TiO_2 odczytana z krzywej wzorcowej, g,
 m — masa próbki odpowiadająca odebranej do oznaczania części roztworu wg 2.2.5, g.

2.2.7. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać — przy zawartości tlenku tytanowego:

do 0,10%(m/m) — 0,02%(m/m),
 od 0,10 do 0,30%(m/m) — 0,04%(m/m),
 od 0,30 do 0,50%(m/m) — 0,05%(m/m).

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Kruszyw Budowlanych, Warszawa.

2. Normy związane

PN-81/C-01055 Analiza chemiczna. Wytyczne wykonywania badań
 BN-86/6710-03/01 Skalne surowce mineralne. Metody badań. Zakres normy i postanowienia ogólne

BN-86/6710-03/02 Skalne surowce mineralne. Metody badań. Pobieranie i przygotowanie próbek

BN-86/6710-03/24 Skalne surowce mineralne. Metody badań. Oznaczanie zawartości krzemionki (SiO_2)

3. Autor projektu normy — inż. Zyta Charkiewicz — Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Kruszyw Budowlanych.