

Pigmente
Titandioxid-Pigmente
 Teil 2: Analysenverfahren

DIN
55912-2

ICS 87.060.10

 Teilweise Ersatz für
 Ausgabe Januar 1977

Pigments — Titanium dioxide pigments — Part 2: Methods of analysis

 Pigments — Pigments à base d'oxyde de titane —
 Partie 2: Méthodes d'analyse
Vorwort

Diese Norm wurde vom Arbeitsausschuß 10 „Prüfverfahren und Kennwerte für Pigmente“ des Normenausschusses „Pigmente und Füllstoffe“ ausgearbeitet. Sie ersetzt DIN 55912-2 : 1977-01 nur teilweise. Mit der Herausgabe des Entwurfes DIN ISO 591 : 1997-12 als Norm wird DIN 55912-2 : 1977-01 vollständig ersetzt.

Gegenüber DIN 55912-2 : 1977-01 wurde den Entwicklungen auf dem Gebiet der analytischen Chemie durch die Überarbeitung der Analysenverfahren Rechnung getragen. Als modernes Analysenverfahren wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse als Standardverfahren zur Bestimmung der Nebenbestandteile aufgenommen. Soweit wie möglich, werden zusätzliche Alternativverfahren beschrieben.

Für die Bestimmung von Antimontrioxid in Titandioxid im Bereich von 0,01 % bis 0,5 % Sb_2O_3 ist dem Arbeitsausschuß kein einfaches und zuverlässiges Verfahren bekannt. Alternativ zur Röntgenfluoreszenzanalyse können die instrumentellen Analysenverfahren Atomabsorptionsspektrometrie-(AAS-)Hydridtechnik und ICP-MS (Induktiv gekoppeltes Plasma — Massenspektrometrie) angewendet werden.

Zur Bestimmung von Zirkondioxid in Titandioxid im Bereich von 0,1 % bis 2 % ZrO_2 liegt ebenfalls kein einfaches Alternativverfahren zur Röntgenfluoreszenzanalyse vor. Die instrumentellen Analysenverfahren ICP-OES (Induktiv gekoppeltes Plasma — Optische Emissionsspektrometrie) und ICP-MS können jedoch angewendet werden.

Die Bestimmung des Titandioxid-Gehaltes im Titandioxid-Pigment wurde im gleichen Arbeitsausschuß 1992 überarbeitet. Die Ergebnisse sind im Entwurf DIN ISO 591 zusammengefaßt. In diesem Entwurf werden zwei Bestimmungsverfahren für Titandioxid beschrieben:

(A) ein Reduktionsverfahren mit Aluminium und

(B) ein Reduktionsverfahren unter Verwendung von Chrom(II)-chlorid, das den Nachteil hat, Zinkamalga zu erfordern.

In Deutschland wird u. a. aus Umweltschutzgründen nur das Verfahren A angewendet.

DIN 55912 „Pigmente — Titandioxid-Pigmente“ besteht aus:

- DIN 55912-1: Technische Lieferbedingungen
- DIN 55912-2: Analysenverfahren
- DIN 55912-2 Beiblatt 1: Beispiele für die Bestimmung von Nebenbestandteilen mit der Röntgenfluoreszenzanalyse
- DIN 55912-2 Beiblatt 2: Erstellung einer Kalibrierkurve mit der Röntgenfluoreszenzanalyse

DIN 55912-2, Beiblatt 1 enthält ein Beispiel für die Bestimmung von Al_2O_3 , MnO , P_2O_5 , SiO_2 , ZnO und ZrO_2 in Titandioxid-Pigmenten durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

DIN 55912-2, Beiblatt 2 beschreibt die Erstellung einer Kalibrierkurve am Beispiel der Al_2O_3 -Bestimmung in Titandioxid-Pigmenten durch Röntgenfluoreszenzanalyse unter Einsatz von Schmelztabletten auf der Basis von Borataufschlüssen.

In dieser Norm bedeutet % bei Angabe von Gehalten Massenanteil in Prozent. Falls nichts anderes angegeben wird, gilt für Reagenzien der Reinheitsgrad „zur Analyse“.

Änderungen

Gegenüber Ausgabe Januar 1977 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Analysenverfahren überarbeitet.
- b) Norm redaktionell und fachlich aktualisiert.

Frühere Ausgaben

DIN 55912-2: 1960-11, 1977-01

Fortsetzung Seite 2 bis 7

Normenausschuß Pigmente und Füllstoffe (NPF) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für die Bestimmung des Titandioxid-Gehaltes und des Gehaltes der Nebenbestandteile in Titandioxid-Pigmenten.

Nebenbestandteile im Sinne dieser Norm sind die folgenden Verbindungen in den angegebenen Bereichen:

- Al_2O_3 : 0,1 % bis 5,0 %;
- MnO : 0,05 % bis 0,5 %;
- P_2O_5 : 0,1 % bis 5,0 %;
- Sb_2O_3 : 0,01 % bis 0,5 %;
- SiO_2 : 0,1 % bis 11,0 %;
- ZnO : 0,1 % bis 1,0 %;
- ZrO_2 : 0,1 % bis 2,0 %.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält, durch datierte oder undatierte Verweisungen, Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 51401-1

Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) — Begriffe

DIN 51401-2

Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) — Aufbau von Atomabsorptionsspektrometern

DIN V 53242-1

Rohstoffe für Lacke und Anstrichstoffe — Probenahme — Begriffe, Allgemeine Regeln

E DIN ISO 591

Titandioxid-Pigmente für Beschichtungsstoffe — Anforderungen und Prüfung (ISO/DIS 591.2 : 1997)

3 Probenahme und Probenvorbereitung

Für die Bestimmungen nach Abschnitt 5 bis Abschnitt 8 wird nach DIN V 53242-1 eine Endprobe genommen, die für jeweils mindestens zwei Bestimmungen ausreicht.

Vor Beginn der Analyse wird die Probe 2 h bei 105 °C in einem Wärmeschrank getrocknet.

4 Anzahl der Analysen

Die Bestimmungen nach Abschnitt 4 bis Abschnitt 8 mindestens zweifach durchführen.

5 Bestimmung des Titandioxid-Gehaltes in Titandioxid-Pigmenten

Den Titandioxid-Gehalt nach E DIN ISO 591 bestimmen.

6 Bestimmung der Gehalte der Nebenbestandteile Al_2O_3 , MnO , P_2O_5 , Sb_2O_3 , SiO_2 , ZnO und ZrO_2 in Titandioxid-Pigmenten durch Röntgenfluoreszenzanalyse

6.1 Prinzip

Die Probe wird in einem geeigneten Probenhalter der Primärstrahlung einer Röntgenröhre ausgesetzt. Die Wellen-

längen der dabei entstehenden Röntgenfluoreszenz-Strahlung sind charakteristisch für die zu analysierenden Elemente, und ihre Nettoimpulsraten bei im wesentlichen gleicher Matrix sind ein Maß für den Gehalt der entsprechenden Elemente. Die spektrale Zerlegung der Fluoreszenzstrahlung erfolgt bei wellenlängendispersiven Spektrometern durch Beugung an geeigneten Analysatorkristallen.

6.2 Geräte

6.2.1 Einrichtungen zum Herstellen von Schmelztabletten oder von Pulverpreßlingen

6.2.2 Wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenz-Spektrometer

6.3 Reagenzien

6.3.1 Flußmittel (z. B. Lithiumborat).

6.3.2 Kalibrierproben von Titandioxid-Pigmenten mit bekannten Gehalten an Al_2O_3 , MnO , P_2O_5 , Sb_2O_3 , SiO_2 , ZnO und ZrO_2 .

6.3.2.1 Schmelztabletten

Zum Herstellen von Schmelztabletten werden Gemische aus Titandioxid und Oxiden der Nebenbestandteile mit einem Flußmittel (6.3.1) aufgeschlossen. Dosierte wird gravimetrisch.

6.3.2.2 Pulverpreßlinge

Zum Herstellen von Pulverpreßlingen werden Titandioxid-Proben verwendet, in denen die zu bestimmenden Oxide schon vorhanden sind oder ihnen (bevorzugt durch Fällung) zugemischt werden. In jedem Fall ist eine Gehaltsbestimmung durch andere geeignete Prüfverfahren erforderlich.

6.4 Aufstellen von Kalibrierkurven

Die Kalibrierproben nach 6.3.2 werden in die Probenhalter des Röntgenfluoreszenz-Spektrometers gegeben, und es wird ein Meßprogramm zur Aufstellung von Kalibrierkurven durchgeführt. Hierbei ist die Bedienungsanleitung des Geräteherstellers einzuhalten. Die Auswertung der Messung ist anhand eines Beispiels in DIN 55912-2, Beiblatt 2 beschrieben.

6.5 Probenvorbereitung

Aus der Probe (Abschnitt 3) werden durch Schmelzen mit einem Flußmittel (6.3.1) Schmelztabletten oder, durch Verpressen zu einer Tablette, Pulverpreßlinge hergestellt.

6.6 Durchführung und Auswertung

Die hergestellten Schmelztabletten oder Pulverpreßlinge (6.5) in den Probenhalter des Röntgenfluoreszenz-Spektrometers geben und eine quantitative Analyse durchführen. Hierbei ist die Bedienungsanleitung des Geräteherstellers einzuhalten. Die Auswertung erfolgt über Kalibrierkurven, die für jedes Element mit Hilfe von Kalibrierproben (6.3.2) erstellt wurden.

Die ermittelten Gehalte der entsprechenden Elemente werden mit dem jeweiligen stöchiometrischen Faktor der Oxide umgerechnet.

6.7 Präzision

Bei einem durchgeführten Ringversuch wurden die in Tabelle 1 dargestellten Verfahrenskennndaten ermittelt:

Tabelle 1

Parameter	L	N	$\bar{x}$ %	S_R %	V_R %	S_I %	V_I %
Al ₂ O ₃	3	18	0,19	0,019	9,8	0,01	5,4
	3	18	1,49	0,022	1,5	0,01	0,8
	3	18	4,82	0,098	2,0	0,02	0,4
MnO	3	18	0,30	0,011	3,6	0,002	0,6
	3	18	0,32	0,020	6,3	0,006	2,3
P ₂ O ₅	3	18	0,15	0,034	23	0,006	3,9
	3	18	0,62	0,027	4,4	0,014	2,3
	3	18	2,86	0,064	2,2	0,014	0,5
Sb ₂ O ₃	2	12	0,036	0,003	7,1	0,001	2,2
	2	12	0,41	0,025	6,3	0,003	0,8
SiO ₂	3	18	0,13	0,013	11	0,013	11
	3	18	0,99	0,040	4,1	0,009	0,9
	3	18	8,76	0,10	1,2	0,023	0,3
ZnO	2	12	0,45	0,028	6,3	0,005	1,0
ZrO ₂	2	12	0,47	0,035	7,4	0,004	0,9
	2	12	1,07	0,069	5,4	0,005	0,4
L Anzahl der Laboratorien N Anzahl der Messungen $\bar{x}$ Gesamt-Mittelwert S_R Vergleich-Standardabweichung V_R Vergleich-Variationskoeffizient S_I Wiederhol-Standardabweichung V_I Wiederhol-Variationskoeffizient							

7 Bestimmung der Gehalte der Nebenbestandteile Al₂O₃, ZnO und MnO in Titandioxid-Pigmenten durch Atomabsorptionsspektrometrie

7.1 Prinzip

Die Atomabsorptionsspektrometrie beruht auf der Messung der selektiven Absorption einer elementspezifischen Strahlung durch den Atomdampf der zu analysierenden Probe. Die Absorption kommt zustande durch die Anregung der Valenzelektronen vom Grundzustand in angeregte Elektronenzustände durch geeignete monochromatische Strahlung (siehe auch DIN 51401-1 und DIN 51401-2).

ANMERKUNG: Folgende Abkürzungen sind eingeführt und werden auch in dieser Norm angewendet:

- AAS für Atomabsorptionsspektrometrie;
- AAS-Gerät für Atomabsorptionsspektrometer.

7.2 Geräte

Übliche Laborgeräte, zusammen mit:

7.2.1 Analysenwaage, mit der auf 0,1 mg gewogen werden kann.

7.2.2 AAS-Gerät mit einer geeigneten Lichtquelle (z. B. einer elementspezifischen Hohlkathodenlampe).

Die von der Herstellerfirma des Gerätes angegebenen Betriebsbedingungen sind zu beachten. Als Atomisierungsgeräte-Einheiten werden Brennerköpfe für Acetylen/Lachgas bzw. Acetylen/Luft angewendet.

7.2.3 Platintiegel, etwa 50 ml Nennvolumen.

7.3 Reagenzien

7.3.1 Destilliertes Wasser oder Wasser vergleichbarer Reinheit

7.3.2 Flußsäure, $w(\text{HF}) = 48\%$.

7.3.3 Salzsäure, $w(\text{HCl}) = 37\%$.

7.3.4 Borsäurelösung, $\beta(\text{H}_3\text{BO}_3) = 40 \text{ g/l}$.

7.3.5 Stammlösungen für die AAS

7.3.5.1 Aluminium, $\beta(\text{Al}) = 1,000 \text{ mg/ml}$.

7.3.5.2 Zink, $\beta(\text{Zn}) = 1,000 \text{ mg/ml}$.

7.3.5.3 Mangan, $\beta(\text{Mn}) = 1,000 \text{ mg/ml}$.

7.3.6 Standardlösungen für die AAS, hergestellt durch Verdünnen der Stammlösungen (7.3.5).

7.3.7 Acetylen, reinst, in einer Druckgasflasche.