УДК 622.349.42 : 543.06 : 006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ ЖЕЛЕЗОВАНАДИЕВЫЕ

Методы определения двуокиси титана

Titanomagnetite ores, ironvanadium concentrates, agglomerates and pellets. Methods for determination of titanium dioxid

ГОСТ 18262.8—88

ОКСТУ 0720

Срок действия с 01.01.90
до 01.01.2000

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на титаномагнетитовые руды, концентраты, агломераты и окатыши железованадиевые и устанавливает титриметрический метод определения двуокиси титана при массовой доле от 1 до 15% и фотометрический метод — при массовой доле от 0,5 до 15%.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 18262.0.

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на восстановлении четырехвалентного титана до трехвалентного металлическим алюминием с последующим титрованием трехвалентного титана раствором сернокислого или хлорного железа в присутствии индикатора роданистого аммония.

Мешающее влияние ванадия и хрома устраняется сплавлением со щелочным плавлением с последующим выщелачиванием плава на воде.

2.1 Аппаратура и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева 800 °С.

Тигли железные.

Натрий углекислый по ГОСТ 83 и раствор массовой концентрации 20 г/дм³.

Натрия перекись.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Алюминий металлический (не содержащий титан) в виде проволоки диаметром 2—3 мм или пластинки толщиной 5—6 мм. Алюминий прокаливают при 500—550 °С в течение 30 мин, помещают на несколько минут в горячую воду и обрабатывают в фарфоровом стакане раствором гидрата окиси натрия в течение 5 мин при 50—60 °С. Затем промывают горячей водой, помещают на несколько секунд в горячую азотную кислоту, разбавленную 1:7, и промывают алюминий горячей водой.

Двуокись титана, ос. ч., прокаленная при 800—900 °С.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:100.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:7.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрации 50 г/дм³.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор 100 г/дм³.

Железо треххлористое 6-водное (хлорное) по ГОСТ 4147, растворы с молярной концентрацией 0,025 и 0,05 моль/дм³: 6,75 или 13,50 г хлорного железа растворяют в 500 см³ воды, приливают 30 см³ соляной кислоты, раствор разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

Железо (III) сернокислое 9-водное по ГОСТ 9485, растворы с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³ и 0,025 моль/дм³: 7,02 или 14,04 г сернокислого железа растворяют в 250 см³ воды и 10 см³ серной кислоты. Раствор фильтруют, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора хлорного или сернокислого железа устанавливают следующим образом: навеску двуокиси титана массой 0,050—0,100 г сплавляют с 2 г перекиси натрия в железном тигле при 750—800 °С в течение 3—5 мин с момента расплавления. После охлаждения плав выщелачивают в 80 см³ теплой воды, приливают соляную кислоту до полного растворения осадка гидроокисей и 25 см³ в избыток, разбавляют примерно до 150—200 см³ водой и перемешивают. В теплый раствор вносят 2 г металлического алюминия, накрывают колбу и умеренно кипятят до полного растворения алюминия. Далее раствор титруют раствором хлорного или сернокислого железа, как указано в п. 2.2.3.

Массовую концентрацию (C) раствора хлорного или сернокислого железа в граммах двуокиси титана на кубический сантиметр вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V \cdot V_1},$$

где m — масса навески двуокиси титана, г;

V — объем раствора хлорного или сернокислого железа, израсходованный на титрование, см³;

V_1 — объем раствора хлорного или сернокислого железа, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску массой 0,5 г помещают в железный тигель, в который предварительно насыпают 1 г углекислого натрия. В тигель прибавляют 3—4 г перекиси натрия, тщательно перемешивают и сплавляют в муфельной печи при 750—800 °С до получения однородного плава

Навеску руды, концентрата, агломерата или окатышей, содержащих пирит и органические примеси, перед сплавлением предварительно прокаливают при 700 °С в течение 10—15 мин.

2.2.2. Тигель с плавом после охлаждения помещают в высокий стакан вместимостью 400—500 см³, осторожно по стенке прибавляют 80—100 см³ воды и выщелачивают плав. Раствор кипятят для разрушения пироксидных соединений титана и разложения перекиси водорода. Тигель извлекают из раствора и обмывают водой. Дают осадку отстояться и раствор фильтруют через фильтробумажную массу, не перенося осадок на фильтр. Осадок в стакане промывают 2—3 раза декантацией раствором углекислого натрия. Фильтробумажную массу с небольшим количеством осадка переносят в стакан с основным осадком и остаток с воронки смывают соляной кислотой в тот же стакан. В стакан с осадком приливают соляную кислоту до полного растворения осадка и в избыток 25 см³. Раствор фильтруют через тампон ваты в колбу с узким горлом вместимостью 500 см³ и промывают воронку 4—5 раз соляной кислотой, разбавленной 1:100. Объем раствора должен быть примерно 150 см³.

2.2.3. В теплый раствор вносят 2 г металлического алюминия, накрывают колбу и умеренно кипятят до полного растворения алюминия.

При больших содержаниях двуокиси титана для полного его восстановления после обесцвечивания раствора вводят дополнительно 0,5—1 г алюминия.

В момент прекращения выделения пузырьков водорода прибавляют 0,2—0,3 г углекислого натрия. Колбу с раствором закрывают пробкой и охлаждают. К раствору приливают 5 см³ раствора роданистого аммония и быстро титруют раствором хлорного или сернокислого железа до появления устойчивой в течение 1 - 2 мин желто-оранжевой окраски

2.2.4. Для внесения поправки на содержание двуокиси титана в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю двуокиси титана (X_{TiO_2}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{TiO_2} = \frac{C(V - V_1) \cdot 100}{m},$$

где C — массовая концентрация раствора хлорного или сернокислого железа по двуокиси титана, г/см³;

V — объем раствора хлорного или сернокислого железа, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см³;

V_1 — объем раствора хлорного или сернокислого железа, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³;

m — масса навески высушенной пробы, г.

2.3.2. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами определения для доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. п. 3.3.3.

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет устойчивого соединения четырехвалентного титана с диантипирилметаном в кислой среде с молярной концентрацией соляной кислоты 1—4 моль/дм³.

Влияние трехвалентного железа и пятивалентного ванадия устраняют восстановлением их аскорбиновой кислотой.

3.1. Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 1100 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Железо карбонильное, ос. ч.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый 10 водный по ГОСТ 4199, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый натрий нагревают постепенно до 350—400 °С и прокаливают при указанной температуре в течение 2 ч.

Железа окись.

Смесь для сплавления, приготовленная следующим образом: тщательно перемешивают измельченный безводный тетраборнокислый натрий и углекислый натрий в весовом соотношении 1:4, 15 весовых частей приготовленной смеси растирают с 1 весовой частью окиси железа. Смесь хранят в закрытой банке.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1, 1:4, 1:9.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 1:9.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота аскорбиновая, раствор массовой концентрации 50 г/дм³, свежеприготовленный.

Диантипирилметан, раствор массовой концентрации 50 г/дм³, свежеприготовленный, готовят следующим образом: 5 г диантипирилметана растворяют в 70 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:9, при необходимости фильтруют, разбавляют этой же кислотой до объема 100 см³.

Двуокись титана, ос. ч.

Титан по ГОСТ 19807.

Стандартные растворы титана.

Раствор А готовят двумя способами.

I способ. Навеску двуокиси титана, предварительно прокаленной в платиновом или фарфоровом тигле при 900 °С в течение 40 мин и охлажденной в эксикаторе, массой 0,1000 г помещают в платиновый тигель и сплавляют с 3—4 г пиросернокислого калия при 650—700 °С до получения прозрачного плава. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200 см³, прибавляют 50 см³ серной кислоты, разбавленной 1:9, и растворяют плав при нагревании. Тигель извлекают из стакана и обмывают водой. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:9, и перемешивают.

II способ. Навеску титана металлического массой 0,1199 г растворяют в 100 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. После полного растворения навески прибавляют 2—3 капли азотной кислоты, выпаривают до паров серной кислоты. Раствор охлаждают, стенки стакана обмывают водой и вновь выпаривают до паров серной кислоты. Соли растворяют в 100—150 см³ воды при нагревании, не доводя до кипения. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А соответствует 0,0004 г двуокиси титана.

Раствор Б, приготовленный следующим образом: 25 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:9, и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,00002 г двуокиси титана.

3.2 Проведение анализа

3.2.1. При разложении сплавлением навеску массой 0,1 г помещают в платиновый тигель, перемешивают с 2,5 г смеси для сплавления, засыпают сверху еще 0,5 г смеси и сплавляют при температуре 1000—1100 °С в течение 10—20 мин до получения прозрачного плава. Извлекают тигель из муфеля и равномерно распределяют охлаждающийся плав по стенкам тигля. Тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200—300 см³, прибавляют 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4, нагревают и кипятят в течение 2—3 мин.

3.2.2. При кислотном способе разложения навеску массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 20 см³ соляной кислоты и медленно нагревают до разложения материала. Затем приливают 5 см³ азотной кислоты и 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, нагревают постепенно до появления паров серного ангидрида. Раствор охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до паров серного ангидрида. К охлажденному раствору приливают 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, 50 см³ воды и растворяют соли при нагревании.

Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Промывают стакан 2—3 раза горячей водой и 6—8 раз фильтр с осадком. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют, прокаливают при 600—700 °С и охлаждают. Остаток осторожно смачивают 1—2 каплями воды, прибавляют 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—7 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. К остатку прибавляют 0,5—1 г пиросернокислого калия и сплавляют при 650—700 °С. Плав выщелачивают в 50 см³ горячей воды, тигель удаляют из стакана, обмывают его водой и присоединяют раствор к основному раствору.

3.2.3. Раствор, полученный по п. 3.2.1 или 3.2.2, при необходимости, выпаривают, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

3.2.4. Способ абсолютной фотометрии (может быть применен при массовой доле двуокиси титана до 6%).

Аликвоту раствора 5—10 см³, содержащую 0,00005—0,00015 г двуокиси титана помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают. Через 5 мин приливают 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и 10 см³ раствора диантипирилметана. Раствор доливают до метки водой и перемешивают.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 385 нм или на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн 380—400 нм, используя в качестве раствора сравнения воду.

Если в руде, концентрате, агломерате и окатышах в заметных количествах присутствуют элементы, придающие раствору собственную окраску (хром, никель), то в качестве раствора сравнения используют фоновый раствор.

Для приготовления фонового раствора соответствующую аликвоту анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и перемешивают. Через 5 мин приливают 15 см³ соляной кислоты,

разбавленной 1:1. Раствор доливают водой до метки и перемешивают.

3.2.5. Для внесения поправки на содержание двуокиси титана в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

При кислотном способе разложения навеску карбонильного железа 0,05 г или окиси железа 0,1 г помещают в стакан вместимостью 300 см³, прибавляют 20 см³ соляной кислоты и продолжают в соответствии с п. 3.2.2.

По найденному значению оптической плотности анализируемого раствора за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта находят содержание двуокиси титана по градуировочному графику.

3.2.6. Для построения градуировочного графика (при абсолютном способе измерения) в пять из шести мерных колб вместимостью 100 см³, содержащих по 5 или 10 см³ раствора контрольного опыта, помещают 2,5; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00005; 0,00008; 0,00010; 0,00012; 0,00016 г двуокиси титана. Во все колбы добавляют по 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и перемешивают. Через 5 мин прибавляют по 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и 10 см³ раствора диантипирилметана, перемешивают, доливают до метки водой, снова перемешивают и через 20 мин измеряют оптическую плотность растворов, как указано в п. 3.2.4, используя в качестве раствора сравнения воду. Раствор шестой колбы, не содержащий стандартного раствора титана, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По найденным значениям оптической плотности растворов для градуировочного графика за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им концентрациям двуокиси титана строят градуировочный график.

3.2.7. При дифференциальном способе измерения (при массовой доле двуокиси титана более 3%) аликвоту анализируемого раствора 5—10 см³, содержащую 0,00015—0,000375 г двуокиси титана, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и продолжают подготовку раствора в соответствии с п. 3.2.4. Измерение оптической плотности полученного раствора проводят относительно раствора сравнения, содержащего 0,00012 г двуокиси титана и аликвоту контрольного раствора, соответствующую аликвоте анализируемого раствора.

По найденному значению относительной оптической плотности анализируемого раствора находят содержание двуокиси титана по градуировочному графику или с помощью фактора пересчета (F).

3.2.8. Для построения градуировочного графика или определения фактора пересчета (F) при дифференциальном способе измерения готовят серию стандартных растворов следующим образом:

В восемь мерных колб вместимостью 100 см³, содержащих по 5 или 10 см³ раствора контрольного опыта помещают 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00012; 0,00016; 0,00020; 0,00024; 0,00028; 0,00032; 0,00036; 0,00040 г двуокиси титана. Во все колбы приливают по 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и перемешивают. Через 5 мин приливают по 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и по 10 см³ раствора диантипирилметана, доливают до метки водой и перемешивают. Через 20 мин измеряют плотность растворов, как указано в п. 3.2.4, используя в качестве раствора сравнения раствор, содержащий 0,00012 г двуокиси титана.

Оптическую плотность раствора сравнения (D_0) перед началом дифференциальных измерений фиксируют относительно чистых сухих кювет, длина поглощающего слоя которых должна быть строго одинакова.

По полученным значениям относительной оптической плотности растворов и соответствующим им концентрациям двуокиси титана строят градуировочный график.

Фактор пересчета (F) вычисляют для каждой концентрации стандартного раствора двуокиси титана по формуле

$$F = \frac{m_{ст} - m_0}{\Delta D_{ст}},$$

где $m_{ст}$ — масса двуокиси титана в соответствующем стандартном растворе, г;

m_0 — масса двуокиси титана в растворе сравнения, г;

$\Delta D_{ст}$ — относительная оптическая плотность соответствующего стандартного раствора.

Для учета нелинейной зависимости фактора пересчета (F) от относительной оптической плотности (ΔD) (градуировочный график нелинеен, непостоянство значений величины F) вычисляют приращение F (ΔF) на каждую 0,01 единицы оптической плотности по формуле

$$\Delta F = \frac{0{,}01(F_2 - F_1)}{\Delta D_{ст_2} - \Delta D_{ст_1}},$$

где F_1 и F_2 — факторы пересчета для каждых двух соседних концентраций стандартных растворов в интервалах 0,00016 и 0,00020; 0,00024 и 0,00028 г двуокиси титана и т. д.;

$\Delta D_{ст_1}$ и $\Delta D_{ст_2}$ — относительные оптические плотности стандартных растворов, соответствующие F_1 и F_2.

Составляют таблицу зависимости факторов пересчета с учетом нелинейности ($F+\Delta F$) от относительных оптических плотностей стандартных растворов (см. приложение), отличающихся на 0,01 единицы оптической плотности и соответствующих интервалу относительных оптических плотностей, анализируемых растворов.

3.2.9. При работе на прямолинейном участке градуировочного графика поправку на нелинейность не вносят (расчет по п. 3.3.1).

В качестве раствора сравнения в этом случае используют раствор, близкий по содержанию двуокиси титана к раствору анализируемой пробы.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю двуокиси титана (X_{TiO_2}) в процентах при использовании градуировочного графика вычисляют по формуле

$$X_{TiO_2} = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса двуокиси титана в объеме раствора, используемого для измерения, найденная по градуировочному графику (при абсолютном способе измерения), или сумма массы двуокиси титана, найденной по градуировочному графику, и массы двуокиси титана в растворе сравнения (при дифференциальном способе измерения), г;

m — масса навески высушенной пробы в объеме раствора, используемого для измерения, г.

3.3.2. Массовую долю двуокиси титана (X_{TiO_2}) в процентах при использовании фактора пересчета вычисляют по формуле

$$X_{TiO_2} = \frac{[m_0 + (F + \Delta F) \cdot \Delta D_x] \, 100}{m},$$

где m_0 — масса двуокиси титана в растворе сравнения, г;

$F + \Delta F$ — фактор пересчета с учетом нелинейной зависимости, соответствующий относительной оптической плотности стандартного раствора, взятый из таблицы 1.

ΔD_x — относительная оптическая плотность анализируемого раствора,

m — масса навески в объеме раствора, используемого для измерения, г.

3.3.3. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должно превышать величины, указанной в таблице.

Таблица 1

Массовая доля двуокиси титана, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,5 до 1 включ.	0,07
Св. 1 » 2 »	0,1
» 2 » 5 »	0,15
» 5 » 10 »	0,20
» 10 » 15 »	0,25

ПРИЛОЖЕНИЕ
Справочное

ПРИМЕР СОСТАВЛЕНИЯ ТАБЛИЦЫ

Относительная оптическая плотность анализируемых растворов находится в интервале 0,15—0,28 единиц оптической плотности. Выбирают близкий интервал относительных оптических плотностей стандартных растворов, например $D_I=0{,}130$ и $D_{II}=0{,}300$. При этом $F_I=0{,}507$, $F_{II}=0{,}530$ и вычисленное по формуле значение $F=0{,}004$.

Зависимость (F_I+F_{II}) от относительной оптической плотности стандартных растворов приведена в табл. 2.

Таблица 2

$D_{ст}$	F_I — F_{II}
0,13	0,507
0,14	0,511
0,15	0,516
...	...
0,30	0,580

Таблицей можно пользоваться длительное время при условии, что раствор сравнения имеет ту же оптическую плотность (ΔD_0), которая была при составлении таблицы и при незначительных колебаниях температуры.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

И. М. Кузьмин, Л. В. Камаева (руководитель темы), **Н. А. Зобнина, Н. Н. Шавкунова, Ю. В. Баринов, К. Е. Юрочкина**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16.12.88 № 4190

3. **Срок первой проверки** — 1998 г.
Периодичность проверки — 8 лет

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 18262.8—72**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 83—79	2.1, 3.1	ГОСТ 6563—75	3.1
ГОСТ 3118—77	2.1, 3.1	ГОСТ 7172—76	3.1
ГОСТ 4147—74	2.1	ГОСТ 9485—74	2.1
ГОСТ 4199—76	3.1	ГОСТ 10484—78	3.1
ГОСТ 4204—77	2.1, 3.1	ГОСТ 18262.0—88	1
ГОСТ 4328—77	2.1	ГОСТ 19807—74	3.1
ГОСТ 4461—77	2.1, 3.1	ГОСТ 27067—86	2.1

gost.e-ecolog.ru