МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 56-Х

ТИТАН

МОСКВА
1968

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от I ноября I954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы

Инструкция № 56-Х

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА С ДИАНТИПИРИЛМЕТАНОМ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

МОСКВА, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 56-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № II от 27 июня 1967г.).

Председатель НСАМ - В.Г. Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов- К.С. Пахомова

Ученый секретарь - Р.С. Фридман

Инструкция № 56-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 11 от 27 июня 1967г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 XII 1967г.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА С ДИАНТИПИРИЛМЕТАНОМ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ[x)]

Сущность метода

Титан IУ в кислой среде образует с диантипирилметаном цветное комплексное соединение, в разбавленных растворах – желтое, в концентрированных – ярко-оранжевое[2]. Максимум светопоглощения раствора цветного комплекса находится при длине волны 380 мкк. Открываемый минимум составляет 0,0I мкг/мл титана. Условный молярный коэффициент погашения диантипирилметанового комплекса титана[3] –I8.000.

Величина оптической плотности раствора не зависит от кислотности в интервале I–4 н. по соляной кислоте; при увеличении кислотности до 6 н. оптическая плотность незначительно уменьшается[4].

Интенсивность окраски раствора комплекса титана с диантипирилметаном зависит от количества реактива; при содержании I мг титана (I,67 мг двуокиси титана) в I00 мл раствора необходимый минимум реактива составляет 0,25 г (25 мл I%-ного раствора)[3]. Окраска раствора разви-

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа на основании унификации методов, применяемых в Центральных лабораториях Министерства геологии Узбекской ССР и Северо-Западного ГУ.

вается за 45-50 минут и сохраняется в течение длительного времени.

Прямолинейная зависимость между концентрацией титана и величиной оптической плотности растворов, содержащих 0,12 г диантипирилметана в 50 мл, наблюдается в интервале от 5 до 70 мкг двуокиси титана; в интервале от 50 до 800 мкг двуокиси титана прямолинейная зависимость нарушается.

При содержании двуокиси титана не более 70 мкг в 50 мл оптическую плотность измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57со светофильтром № 2 (λ - 413 ммк) в кювете с толщиной слоя 50 мм. При большем содержании чувствительность метода искусственно снижают, применяя светофильтр № 4 (λ -508 ммк), при этом верхний предел определяемых концентраций увеличивается до 800 мкг/50 мл. Чтобы расширить интервал измеряемых концентраций, не прибегая к снижению чувствительности метода, можно, работая со светофильтром № 2, использовать кюветы с меньшей толщиной слоя[x)].

Кроме титана цветные комплексные соединения с диантипирилметаном образуют железо Ш и ванадий У. Мешающее влияние этих элементов устраняют, восстанавливая их аскорбиновой кислотой [2,3] в присутствии ионов меди в качестве катализатора[2]. Как известно, аскорбиновая кислота образует с титаном IУ комплексное соединение желтого цвета[6], но это соединение образуется только при pH = 5 и в кислом растворе не мешает определению титана с диантипирилметаном[2].

Молибден УI и вольфрам УI при больших содержаниях (от 10 мг и выше) осаждаются в виде белых творожистых осадков, не растворяющихся в разбавленных кислотах. При небольших содержаниях вольфрам

---

x) При измерении оптической плотности с ртутной лампой при λ 365 ммк закон Беера соблюдается в большем интервале концентрации титана.

с диантипирилметаном не реагирует. Если присутствует молибден, то появляется слабое окрашивание, которое со временем исчезает. Молибден УI, восстановленный аскорбиновой кислотой до пятивалентной формы, не образует цветных комплексов с диантипирилметаном[3].

Цинк в небольших количествах образует с диантипирилметаном бесцветное комплексное соединение. В присутствии кадмия, двухвалентной ртути[2], висмута и сурьмы выпадают белые труднорастворимые осадки, при этом концентрация свободного диантипирилметана в растворе уменьшается. Следовательно, необходимо предварительно отделять элементы, вступающие в реакцию с реактивом, или вводить его в большем количестве, а выпадающий осадок отфильтровывать.

Ниобий[5] и тантал, присутствуя в растворе в микрограммовых количествах, не мешают определению титана с диантипирилметаном. При большем содержании их соединения в кислых растворах гидролизуются и выпадают в осадок, захватывая часть титана. Чтобы предупредить гидролиз, в раствор вводят винную кислоту, которая не мешает определению титана, но замедляет развитие окраски до 2-3 часов.

Ионы ванадила, хрома Ш, кобальта П и никеля П с диантипирилметаном не образуют цветных соединений, но, обладая собственной окраской, мешают определению титана[2]. От основных количеств никеля, кобальта, меди и др. титан отделяют, осаждая его вместе с гидроокисями трехвалентных металлов избытком аммиака. Влияние небольших количеств элементов, ионы которых имеют собственную окраску, можно устранить, применяя в качестве раствора сравнения испытуемый раствор без добавки в него диантипирилметана[3].

Ионы фтористоводородной, фосфорной и серной кислот не мешают определению титана[2].

В зависимости от состава анализируемого материала применяют

кислотное или щелочное разложение проб. При кислотном разложении пробу обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами с последующим сплавлением остатка с пиросульфатом калия. Пробы, трудно разлагаемые кислотами, сплавляют со смесью перекиси натрия и едкого натра и выщелачивают сплав раствором соды. Титан остается в остатке и отделяется от хрома, ванадия, молибдена, вольфрама и др.

В полных анализах титан определяют в аликвотной части раствора после отделения кремневой кислоты.

Метод применим для определения титана в горных породах при содержании 0,002-5% двуокиси титана.

Погрешность определения при содержании от 0,05 до 5% укладывается в допустимые расхождения (см. таблицу). Для содержаний ниже 0,05% расхождение между параллельными определениями не превышает 50%[x].

Допустимые расхождения[I]

Содержание двуокиси титана, %	Допустимые расхождения, отн. %
2,0 - I5	I0- 3
0,I- 2,0	30-I0
0,05- 0,I	40-30

Реактивы и материалы.

I. Кислота серная, разбавленная I:I.

2. Кислота соляная, разбавленная I:I и 2 н. раствор (I65 мл соля-

x) По опыту работы химико-аналитической лаборатории ВИМСа.

ной кислоты d I,I9[x]) доводят до I л водой).

3. Кислота фтористоводородная, 40%-ный раствор.

4. Кислота аскорбиновая, I0%-ный раствор в 2 н.соляной кислоте, свежеприготовленный. I0 г аскорбиновой кислоты растворяют в 2 н.соляной кислоте и доводят до I00 мл той же кислотой.

5. Кислота винная, 50%-ный раствор в 2 н.соляной кислоте. 50 г винной кислоты растворяют в 2 н.соляной кислоте и доливают до I00 мл той же кислотой.

6. Аммиак, 25%-ный раствор.

7. Натр едкий.

8. Калий пиросернокислый (пиросульфат калия).

9. Медь сернокислая, 5%-ный раствор.

I0. Натрий углекислый, I-2%-ный раствор.

II. Перекись натрия.

I2. Диантипирилметан, I%-ный раствор. 5 г диантипирилметана растворяют в 2 н.соляной кислоте, раствор переносят в мерную колбу на 500 мл и доливают той же кислотой до метки. Раствор устойчив при хранении в темноте в течение I2-I4 дней.

I3. Стандартный раствор титана. Раствор А. 0,I000 г двуокиси титана, ч.,сплавляют в платиновом тигле с 3 г пиросульфата калия. Сплав растворяют в 2 н.соляной кислоте, раствор переносят в мерную колбу на I л и доливают той же кислотой до метки. I мл раствора А содержит I00 мкг двуокиси титана.

Раствор Б. Отбирают пипеткой I00 мл раствора А в мерную колбу на I л и доливают той же кислотой до метки. I мл раствора Б содержит I0 мкг двуокиси титана.

---

x) d -относительная плотность.

Синтез диантипирилметана. 40 г антипирина (продажный фармацевтический препарат) растворяют в 200 мл воды, подкисленной соляной кислотой I:I, нагревают до кипения, добавляют 25 мл формалина, перемешивают и оставляют на ночь. Осадок диантипирилметана отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают три раза дистиллированной водой и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход составляет около 40 г.

Ход анализа

Разложение пробы

Разложение кислотами. Навеску пробы 0,I- 0,5 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5-I0 мл фтористоводородной кислоты, 5-I0 мл серной кислоты I:I, нагревают, постепенно повышая температуру, и, изредка перемешивая, упаривают досуха. Прибавляют 3-8 г пиросульфата калия и сплавляют до получения прозрачного сплава. Одновременно ведут глухой опыт на реактивах. Сплав растворяют при нагревании в 2 н соляной кислоте, раствор переносят в мерную колбу на 50 мл, по охлаждении доливают 2 н.соляной кислотой до метки и перемешивают.

Если материал содержит ниобий и тантал, то сплав растворяют в I0,0 мл 50%-ного раствора винной кислоты в 2 н.соляной кислоте, раствор переносят в мерную колбу на 50 мл, доливают 2 н.соляной кислотой до метки и перемешивают.

Разложение щелочным сплавлением. В никелевом тигле сплавляют при температуре темнокрасного каления I,5-2,0 г едкого натра до прекращения разбрызгивания. К остывшему сплаву прибавляют 0,5 г тонкоистертой пробы и сплавляют при такой же температуре до прекращения вскипания. К остывшему сплаву прибавляют 0,5-I,0 г перекиси нат-

рия и продолжают сплавление до прекращения выделения кислорода. Если, в зависимости от содержания титана, берут меньшую навеску, то соответственно уменьшают количества едкого натра и перекиси натрия. Сплав выщелачивают 1-2%-ным раствором соды в стакан и кипятят до полного разложения перекиси. Раствор фильтруют (фильтр средней плотности с белой лентой) и осадок гидроокисей промывают 5-6 раз теплым 1%-ным раствором соды. Осадок смывают с фильтра водой в стакан, в котором выщелачивался сплав, растворяют в горячей соляной кислоте 1:1 и промывают ею же фильтр.

Если после растворения гидроокисей выпадают хлопья кремневой кислоты, то раствор упаривают до небольшого объема, количественно переносят в платиновую чашку и обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами, упаривая до выделения паров серной кислоты. Смывают стенки чашки водой и вновь упаривают до выделения паров серной кислоты. Обработку водой и упаривание повторяют еще два раза. Содержимое чашки переносят в стакан, прибавляют соляную кислоту и нагревают до растворения солей.

Из горячего раствора осаждают гидроокиси трехвалентных металлов и титана 25%-ным аммиаком, прибавляя его до явного запаха. Осадок отфильтровывают (фильтр средней плотности) и промывают водой с несколькими каплями аммиака. Фильтр с осадком озоляют в платиновом тигле, сплавляют остаток с 3-8 г пиросульфата калия и продолжают анализ как описано выше при кислотном разложении пробы.

Колориметрическое определение титана

Из раствора в мерной колбе на 50 мл, полученного после кислотного или щелочного разложения пробы, берут пипеткой аликвотную часть 5-25 мл, помещают в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 2 капли 5%-ного раствора сернокислой меди, 5 мл IO%-ного раствора аскорбиновой кислоты в 2 н.соляной кислоте и оставляют на 5-IO минут. Приливают I2 мл I%-ного раствора диантипирилметана, доливают 2 н.соляной кислотой до метки, перемешивают и оставляют на I час. Если в испытуемый раствор добавляли винную кислоту, то оставляют на 3 часа.

Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 в кювете с толщиной слоя 50 мм со светофильтром № 2 (λ = 4I3 ммк) для малых содержаний двуокиси титана (до 70 мкг в 50 мл) или со светофильтром № 4 (λ = 508 ммк) для больших содержаний двуокиси титана (от 70 до 800 мкг в 50 мл) по отношению к раствору глухого опыта; если в растворе присутствуют ионы, имеющие собственную окраску, - по отношению к испытуемому раствору без добавки в него диантипирилметана.

Содержание двуокиси титана в растворе определяют по калибровочным графикам.

Построение калибровочных графиков. Строят два калибровочных графика для малых (а) и для больших (б) содержаний титана.

а) В мерные колбы на 50 мл помещают 0; 0,5; I; 2; 3; 4; 5; 6 и 7 мл стандартного раствора Б, содержащего IO мкг двуокиси титана в I мл (0, 5, IO, 20, 30, 40, 50, 60 и 70 мкг двуокиси титана), прибавляют I2 мл I%-ного раствора диантипирилметана и доливают до метки 2 н.раствором соляной кислоты. Оптическую плотность измеряют не ранее, чем через I час на фотоколориметре ФЭК-Н-57, в кювете с толщи-

ной слоя 50 мм со светофильтром № 2 по отношению к нулевому раствору.

б) В мерные колбы на 50 мл помещают 0; 0,5; I; 2; 3; 4; 5; 6; 7 и 8 мл стандартного раствора А, содержащего I00 мкг двуокиси титана в I мл (0, 50, I00, 200, 300, 400, 500, 600, 700 и 800 мкг двуокиси титана), прибавляют I2 мл I%-ного раствора диантипирилметана и доливают до метки 2 н.раствором соляной кислоты. Оптическую плотность измеряют не ранее, чем через I час на фотоколориметре ФЭК-Н-57 в кювете с толщиной слоя 50 мм со светофильтром № 4 по отношению к нулевому раствору.

Строят графики, откладывая по оси абсцисс содержание двуокиси титана в 50 мл раствора, по оси ординат- соответствующую величину оптической плотности.

Вычисление результатов анализа. Содержание двуокиси титана в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\% \ TiO_2 = \frac{A \cdot O}{B \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100$$

где: А - количество двуокиси титана в аликвотной части испытуемого раствора, найденное по калибровочному графику, мкг;

О - общий объем испытуемого раствора (50 мл) мл;

В - объем аликвотной части испытуемого раствора, мл;

Н - навеска, г

Литература

I. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, I960г., и изменения и дополнения к ней, I962г.

2. Минин А.А. Колориметрическое определение титана с помощью

диантипирилметана. Уч. зап. Пермского университета, 9, вып. 4, 1955, стр. 177.

3. Поляк Л.Я. Фотометрическое определение титана в жаропрочных сплавах на никелевой и железной основе с применением диантипирилметана. Ж. анал. хим. 17, вып.2, 1962, стр. 206.

4. Поляк Л.Я. Фотометрическое определение титана в сплавах на основе алюминия и молибдена при помощи диантипирилметана. Ж.анал.хим. 18, вып.8, 1963, стр. 956.

5. Поляк Л.Я. Фотометрическое определение титана в сплавах на основе ниобия с применением диантипирилметана. Ж.анал. хим. 19, 12, 1468 (1964).

6. Щербов Д.П., Подберезская И.К. Фотоколориметрическое определение титана с аскорбиновой кислотой. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. ВИМС, Бюллетень № 9 (195), I (1959).

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Н.А.Плотникова

Сдано в печать 2/XII-67г. Подписано к печ.19.4.68 г.
Заказ 86 Уч.изд.л.0,6 Тираж 900

Москва, Старомонетный пер.,29. ОНП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют , - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
УII.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru