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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 55-Х

ТИТАН

МОСКВА - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 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 1 ноября 1954 г. № 998;

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

Приложение № 2, § 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 № 55 – Х

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ОБЪЕМНЫМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1966 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 55 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол №6 от 1/П-66г.)

Председатель НСАМ — В.Г.Сочеванов

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

Ученый секретарь — Р.С.Фридман

Инструкция № 55 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 6 от I.II.66г) и утверждена ВИМСом с введением в действие

с 1 октября 1966г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ОБЪЕМНЫМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ[x)]

Сущность метода

Титан IУ восстанавливают из сернокислого раствора металлическим (электролитическим) кадмием или амальгамированным цинком в редукторе или из солянокислого раствора металлическим алюминием в колбе с насадкой-затвором до титана Ш. Затем его титруют раствором железо-аммонийных квасцов в присутствии роданистого аммония в качестве индикатора.

Так как титан Ш быстро окисляется кислородом воздуха, титровать следует в атмосфере углекислого газа.

Определению титана объемным методом мешают азотная кислота и ряд элементов: ванадий, хром, молибден, вольфрам, уран, ниобий, олово, мышьяк и сурьма.

Присутствием незначительных количеств олова, мышьяка и сурьмы в материалах с высоким содержанием титана обычно пренебрегают. В случае необходимости эти элементы можно удалить, пропуская сероводород через холодный раствор, кислотность которого должна быть достаточно высокой, чтобы воспрепятствовать осаждению гидроокиси титана. Образующиеся в растворе политионовые соединения разрушают, прибавляя перманганат до появления устойчивой розовой окраски[I].

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1966 г.

От ванадия, хрома, молибдена и вольфрама титан отделяют щелочным сплавлением навески и выщелачиванием сплава 1-2%-ным раствором соды. Плавнями могут служить для силикатов - углекислый натрий, для руд - перекись натрия, смесь едкого натра и перекиси натрия, смесь углекислого натрия и перекиси натрия и др. Титан вместе с железом, частью урана и ниобия остается при этом в осадке гидроокисей. Для более полного отделения от урана пробу сплавляют с углекислым натрием и перекисью натрия или с едким натром и перекисью натрия и титан вместе с железом осаждают раствором карбоната аммония или натрия, с которыми уран образует растворимое комплексное соединение[1].

Для определения титана в присутствии ниобия в раствор вводят фторид натрия[3,6], который препятствует восстановлению ниобия и не влияет на восстановление титана и на титрование его железо-аммонийными квасцами.

При титровании титана III железо-аммонийными квасцами железо II не мешает определению.

В отсутствие мешающих элементов материалы с высоким содержанием титана разлагают сплавлением навески с пиросернокислым калием. Сплав выщелачивают серной кислотой 1:19[х]. Если при этом получается большой нерастворимый остаток, его отфильтровывают, озоляют в платиновом тигле и разлагают фтористоводородной и серной кислотами при упаривании досуха. Сухой остаток сплавляют с пиросернокислым калием, растворяют в кислоте и прибавляют к основному фильтрату[4].

Метод рекомендуется для определения двуокиси титана в рудах и горных породах при содержании ее более 3-4 %. Мень-

---

х) Соединения титана в растворе легко гидролизуются, поэтому сплав нельзя выщелачивать водой.

ные количества титана определяют колориметрическим методом (см. инструкцию НСАМ № 6 - Х).

Допустимые расхождения[2]

Содержание двуокиси титана %	Допустимые расхождения отн. %
I5 - 50	3 - I,5
2 - I5	I0 - 3

Реактивы и материалы

I. Кислота серная, d I,84[x]; разбавленная I:I; 3:7 и I:I9.

2. Кислота соляная, х.ч., d I,I9; разбавленная I:I и I:I9.

3. Кислота фтористоводородная, 40%-ный раствор.

4. Натр едкий.

5. Аммоний роданистый, 40%-ный раствор.

6. Калий пиросернокислый (пиросульфат калия).

7. Натрий двууглекислый, насыщенный раствор.

8. Натрий углекислый безводный (сода) и I-2 %-ный раствор.

9. Натрий фтористый, ч.д.а.

I0. Перекись натрия.

II. Алюминий металлический (стружка).

I2. Кадмий металлический (электролитический), губчатый. Приготовляют электролизом 40%-ного раствора сернокислого кадмия, слегка подкисленного серной кислотой, при напряжении 3,6 - 4 в и силе тока около 2 ампер. В качестве катода применяют платиновую проволоку, вставленную в керамическую

x) d - относительная плотность

трубку, внутренний диаметр которой близок к диаметру платиновой проволоки. Конец проволоки должен выступать из трубки не более чем на I см. Анодом служит блок из 6-7 кадмиевых стержней, помещенных в марлевый мешочек. Осажденный кадмий промывают водой и хранят в склянке под водой.

I3. Цинк амальгамированный (применяют в отсутствие кадмия). Нагревают металлический цинк до температуры несколько выше температуры его плавления (т.пл. 4I9,5°С). Расплавленный материал вливают в предварительно нагретую ступку и быстро растирают пестиком. Застывая, металл при 200-300°С превращается в хрупкую модификацию, сравнительно легко измельчающуюся в крупку, от которой отсеивают зерна размером I-3мм. 300 г отсеянных зерен крупки амальгамируют, обрабатывая при перемешивании в течение 5-I0 мин. 300 мл 2%-ного раствора нитрата или хлорида двухвалентной ртути, к которому добавлено I-2 мл азотной кислоты d I,40. Раствор сливают, амальгамированный цинк промывают водой и хранят под водой в закрытой склянке.

I4. Углекислый газ.

I5. Железо-аммонийные квасцы, 0,I0 н.и 0,05 н.растворы. Соответственно 48,22 и 24,II г железо-аммонийных квасцов ($FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$) растворяют в серной кислоте I:I9, прибавляют 2%-ный раствор перманганата калия до появления отчетливого розового окрашивания и кипятят I0-I5 минут (до исчезновения розовой окраски). Остывший раствор доливают серной кислотой I:I9 до I л. I мл 0,I н. раствора железо-аммонийных квасцов соответствует 0,00799 г двуокиси титана.

Титр раствора устанавливают по стандартному образцу с известным содержанием двуокиси титана. Условия титрования изложены ниже в ходе анализа.

$$T_{TiO_2} = \frac{C \cdot H \cdot Б}{А \cdot М}$$

где: С - содержание двуокиси титана в 1 г стандартного образца, г;

Н - навеска стандартного образца, г;

А - общий объем раствора стандартного образца, мл;

Б - объем аликвотной части раствора стандартного образца, взятой для определения, мл;

М - объем раствора железо-аммонийных квасцов, пошедшего на титрование, мл.

Аппаратура

I. Насадка-затвор системы В.И. Кузнецова[5].

2. Редуктор - стеклянная трубка длиной 35-40 см с внутренним диаметром 18-20 мм. На верхнем конце трубки сделано расширение, вмещающее до 75 мл раствора; нижний конец трубки имеет стеклянный кран и оканчивается отводной трубкой длиной около 20 см, внутренним диаметром 5 мм.

В нижнюю часть редуктора помещают достаточно плотный слой стеклянной ваты, над ним - слой электролитического кадмия или амальгамированного цинка высотой 25-30 см. Редуктор наполняют дистиллированной водой, затем в него вносят постепенно губчатый кадмий или амальгамированный цинк, следя за тем, чтобы внутрь слоя не попали пузырьки воздуха. Заряженный редуктор промывают, пропуская через него 500 мл дистиллированной воды.

Редуктор, не находящийся в употреблении, заполняют дистиллированной водой, уровень которой должен быть на 2-3 см выше поверхности металла. Для предохранения от пыли редуктор закрывают пробкой.

Ход анализа

I. Определение титана с восстановлением его электролитическим кадмием или амальгамированным цинком

а. Определение титана в отсутствие мешающих элементов.

Тонко измельченную навеску 0,2 - 0,5 г (в зависимости от содержания титана) сплавляют в платиновом, кварцевом или фарфоровом тигле с 10-кратным количеством пиросульфата калия[x]. Сначала тигель нагревают на небольшом пламени, чтобы избежать разбрызгивания сплава, затем медленно повышают температуру до начала выделения паров серной кислоты и сплавляют при температуре не выше темно-красного каления, изредка перемешивая содержимое тигля вращательным движением. К концу сплавления немного охлаждают тигель, прибавляют небольшое количество пиросульфата калия или несколько капель серной кислоты d 1,84, затем вновь осторожно нагревают и продолжают сплавление. Когда сквозь прозрачный сплав на дне тигля не будет видно неразложившихся частиц, сплавление заканчивают и вращением распределяют жидкий сплав тонким слоем по стенкам тигля. Сплав переносят в стакан емкостью 200 мл серной кислотой 1:19[xx] (75-100 мл) и выщелачивают при слабом нагревании. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают на фильтре серной кислотой 1:19, остаток вместе с фильтром озоляют в платиновом тигле до полного выгорания угля, прибавляют 5-7 мл фтористоводородной кислоты, несколько

x) Если в анализируемом материале содержатся органические вещества, навеску перед сплавлением обжигают.

xx) При очень большом содержании титана сплав выщелачивают 15-20 мл серной кислоты 3:7 и затем разбавляют осторожно водой до необходимой концентрации серной кислоты.

капель серной кислоты d 1,84[x] и слабо нагревают на электроплитке для удаления кремнезема; затем нагревают сильнее до начала выделения паров серной кислоты. Охлаждают, прибавляют 8-10 мл воды, упаривают и вновь нагревают в течение нескольких минут при выделении паров серной кислоты. Остаток в тигле сплавляют с небольшим кусочком пиросульфата калия, сплав растворяют в серной кислоте I:I9 и раствор присоединяют к основному фильтрату для определения титана объемным методом или определяют в нем титан отдельно колориметрическим методом.

В сернокислом растворе определяют титан, восстанавливая его в редукторе, заряженном электролитическим кадмием или амальгамированным цинком. Редуктор предварительно промывают серной кислотой I:I9, пропуская ее несколько раз по 30-40 мл со скоростью 50 мл/мин. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости был выше поверхности металла не менее, чем на 2-3 см, иначе в редуктор может проникнуть воздух.

Редуктор присоединяют к приемнику - конической колбе емкостью 300-500 мл - при помощи резиновой пробки с тремя отверстиями. Трубка редуктора, вставленная в среднее отверстие, должна доходить почти до дна приемника. Через второе отверстие пробки проходит трубка для подачи углекислого газа[xx], через третье отверстие углекислый газ выходит из приемника.

Собрав прибор, пропускают в приемник углекислый газ для вытеснения из него воздуха и одновременно вливают в верхнюю

---

x)Если материал богат кремнекислотой и содержит не очень много титана, навеску следует разлагать непосредственно фтористоводородной и серной кислотами.

xx)Углекислый газ очищают от сероводорода и кислорода, пропуская его через склянки с растворами медного купороса, треххлористого титана и затем через склянку с водой.

расширенную часть редуктора испытуемый раствор[х]. Через 10-15 минут открывают кран редуктора и пропускают раствор со скоростью 20 мл/мин., не прерывая тока газа в приемнике и следя за тем, чтобы уровень раствора в редукторе был выше поверхности металла. Если в редуктор попадает воздух, его необходимо перезарядить.

Пропустив весь раствор через редуктор, тщательно ополаскивают стакан 2-3 раза по 20 мл серной кислоты 1:19, пропуская ее каждый раз отдельно через редуктор. Затем промывают редуктор дистиллированной водой 2-3 раза по 20-25 мл.

Не прерывая тока углекислого газа, вынимают редуктор из отверстия пробки, вставляют воронку и прибавляют 10 мл раствора роданистого аммония; воронку вынимают и вставляют в отверстие пробки конец бюретки, наполненной 0,1н.или 0,05н.раствором железоаммонийных квасцов. Титруют до появления красной окраски роданистого железа, устойчивой в течение 1 минуты. Так как реакция к концу титрования замедляется, следующую каплю раствора прибавляют не сразу, взбалтывая колбу с раствором.

По ходу анализа ведут глухой опыт, что особенно важно при работе с редуктором, заряженным цинковой амальгамой.

Вычисление результатов анализа. Содержание двуокиси титана вычисляют по формуле:

$$\% \, TiO_2 = \frac{T.(A - A_T)}{H} .100$$

х) При больших количествах титана для ускорения и обеспечения полноты восстановления поступают следующим образом: в стакан с раствором, подлежащим восстановлению, помещают мелко раздробленный металлический кадмий* (или амальгамированный цинк), накрывают стакан стеклом и слегка нагревают, чтобы активизировать реакцию восстановления титана. Когда раствор окрасится в фиолетовый цвет, характерный для титана Ш, его переносят в редуктор[8].

где: Т - титр раствора железо-аммонийных квасцов, выраженный в граммах двуокиси титана;

А - объем раствора железо-аммонийных квасцов, пошедшего на титрование, мл;

$А_I$ - объем раствора железо-аммонийных квасцов, пошедшего на титрование раствора глухого опыта, мл;

Н - навеска, г.

б) Определение титана в присутствии мешающих элементов.

Сплавление с содой. Навеску 0,2 - 0,5г, тонко измельченную и, если в ней присутствуют органические вещества, обожженную, сплавляют в платиновом тигле с 8-10-кратным количеством соды. Остывший сплав переносят в стакан, тщательно смывая стенки и крышку тигля горячей водой, прибавляют еще 75-100 мл горячей воды и слабо нагревают до полного выщелачивания сплава. Нерастворимый остаток, содержащий весь титан, железо, кальций, магний, а также частично алюминий и кремнекислоту, отфильтровывают и тщательно промывают горячим 1-2%-ным раствором соды.

Сплавление с едким натром и перекисью натрия или с содой и перекисью натрия. Навеску 0,2 - 0,5 г, предварительно обожженную в фарфоровом тигле, сплавляют в железном тигле с 8-10-кратном количеством смеси едкого натра и перекиси натрия или смеси безводной соды и перекиси натрия в отношении 1:1 при температуре темно-красного каления. Сплав выщелачивают горячим 2%-ным раствором соды, кипятят для разложения перекиси водорода, нерастворимый остаток отфильтровывают и тщательно промывают горячим 1%-ным раствором соды.

Фильтр с остатком, полученным одним из указанных выше способов, помещают в фарфоровый тигель, озоляют при низкой температуре до выгорания угля, сплавляют с пиросульфатом

калия и выщелачивают сплав серной кислотой I:I9. Если раствор окажется мутным от выделившейся кремнекислоты, его фильтруют и промывают фильтр серной кислотой I:I9.

Фильтр с осадком целесообразно озолить в платиновом тигле, отогнать кремнекислоту с небольшим количеством фтористоводородной кислоты и несколькими каплями серной кислоты I:I. Удалив избыток серной кислоты, остаток (титан) следует сплавить с пиросульфатом калия, выщелочить сплав серной кислотой I:I9 и прибавить к основному фильтрату.

В полученном растворе определяют титан, как описано выше (в отсутствие мешающих элементов).

2. Определение титана с восстановлением металлическим алюминием

Навеску пробы 0,2 - 0,5 г[x] помещают в железный тигель, смешивают с 8-10-кратным количеством смеси едкого натра и перекиси натрия в отношении 2:I[xx] и сплавляют, постепенно повышая температуру до 800°С. По охлаждении тигель со сплавом помещают в стакан, приливают горячую воду или, в присутствии ванадия, хрома и др., I-2%-ный раствор соды и тотчас же закрывают стеклом. По окончании бурной реакции извлекают тигель из стакана, обмывают его и крышку горячей водой и кипятят раствор I5-20 минут для разложения перекиси водорода.

а) В отсутствие мешающих элементов. Щелочной раствор после разложения перекиси водорода нейтрализуют соляной кислотой d. I,I9 до просветления и прибавляют избыток ее 40 мл. Чтобы удалить окалину, раствор фильтруют через ватный тампон, фильтрат собирают в коническую колбу емкостью 750-I000 мл, промывают стакан и окалину горячей соляной кислотой I:I9 и доводят объем раствора до 200-250 мл.

x) Если в анализируемом материале содержатся органические вещества, навеску перед сплавлением обжигают в фарфоровом тигле.

xx) Можно также применять другие плавни и другие соотношения их составных частей.

б) *в присутствии ванадия, хрома и др.* Щелочной раствор после разрушения перекиси водорода фильтруют и осадок промывают горячим 1-2%-ным раствором соды. Фильтрат и промывные воды отбрасывают. Воронку с осадком вставляют в горло конической колбы емкостью 750-1000 мл и растворяют осадок на фильтре 10-15 мл горячей серной кислоты 1:1, обмывая ею предварительно стакан, в котором был раствор. Кроме того, через фильтр пропускают еще 80 мл соляной кислоты 1:1. Наконец, промывают фильтр несколько раз небольшими порциями горячей соляной кислоты 1:19 и доводят объем раствора до 200-250 мл.

в) *в присутствии ниобия.* К раствору, полученному одним из указанных выше способов, добавляют 0,5 - 1,0 г фтористого натрия, перемешивают и оставляют на 2 часа. Раствор в конической колбе, покрытой часовым стеклом, нагревают до 30-40°С и прибавляют небольшими порциями 2-3 г алюминиевой стружки. После исчезновения желтой окраски, вызываемой хлорным железом, продолжают восстановление еще 30 минут. Затем прибавляют 30 мл соляной кислоты *d* 1,19, закрывают колбу пробкой с насадкой-затвором, заполненной на 2/3 насыщенным раствором бикарбоната натрия, и кипятят до полного растворения алюминия. Колбу охлаждают, насадку заменяют резиновой пробкой с тремя отверстиями, в которые вставляют: 1) бюретку, 2) трубку для подачи углекислого газа (доходящую почти до дна колбы) и 3) воронку для приливания раствора роданида и выхода углекислого газа. Пропускают ток углекислого газа, приливают 10 мл раствора роданистого аммония и титруют 0,1 н. раствором железоаммонийных квасцов. К концу титрования реакция замедляется и поэтому после прибавления каждой капли раствора квасцов следует выждать несколько секунд. Окраска должна сохраняться в течение 1-2 минут.

Вычисление результатов анализа. Содержание двуокиси титана вычисляют по той же формуде, что и при восстановлении титана кадмием или цинком.

Литература

I. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, I957,стр. 478, 602.

2. Изменения и дополнения к "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю в лабораториях системы МГ и ОН СССР" от I декабря I962 г.

3. Пономарев А.И. Методы химического анализа минералов и горных пород, том 2, изд. АН СССР, I955, стр. 260.

4. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.изд. АН СССР, I96I,стр. I34.

5. Кузнецов В.И. Видоизмененный затвор Контат-Геккеля для иодометрического определения олова. Зав.лаб. II,7-8,743 (I945).

6. Winterstein Ch. Eine Methode Zur massanalyfischen Bestimmung des Titans in Gegenwart voh Niob und Tantal. Z. anal.Chem 119,11-12,385(1940).

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Н.Т.Осипенко

Сдано в печать 10/IX-66г. Подписано к печати 18/XI-66г.
Л81766 Заказ № 137 Уч.изд.л.0,6 Тираж 900 экз.

Москва, Старомонетный пер.,29. ОБП 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
УП.	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.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru