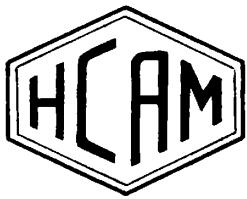
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 6-Х

ТИТАН

М О С К В А - 1965 г.

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № 6 - Х

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(В И М С)
Москва, 1965 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 6 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб.

(Протокол № I от 25.XII.64 г.)

Председатель НСАМ — В.Г.Сочеванов

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

Ученый секретарь — Р.С.Фридман

Инструкция № 6 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № I от 25.XII.64 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1/УП.65г.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА[x/]

Сущность метода

Метод основан на возникновении желтой окраски в сернокислом растворе титана при добавлении к нему перекиси водорода (I,4). С повышением температуры интенсивность окраски возрастает; определение следует производить при 20-25°С. Оптимальная кислотность лежит в пределах 5-I0%.

Максимум светопоглощения окрашенного комплекса находится в ближней ультрафиолетовой области (5). При работе на фотоколориметре ФЭКН-57 пользуются фиолетовым светофильтром № 2, на фотоколориметре ФЭК-М - синим светофильтром. При применении фиолетового светофильтра увеличивается соответствие окраски раствора закону Бера (5).

Определению титана в различной степени мешают: I) железо, никель, кобальт, медь, хром, растворы солей которых окрашены; 2) ванадий, молибден, ниобий, уран и некоторые другие элементы, образующие окрашенные соединения с перекисью водорода; 3) фтористо-водородная кислота (даже незначительные количества), большие количества солей щелочных металлов и фосфаты, ослабляющие окраску растворов титана с перекисью водорода (2).

На практике чаще всего приходится считаться с присутствием в растворе железа. Для устранения мешающего действия железа его обычно связывают фосфорной кислотой в бесцветный комплекс; но в присутствии фосфатов снижается интенсивность окраски раствора титана при добавлении перекиси водорода. Поэтому при наличии в пробе железа, а также никеля, кобальта,

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, I964 г.

меди и хрома, соли которых дают окрашенные растворы, в данной методике предлагается использовать в качестве раствора сравнения испытуемый раствор без добавления перекиси водорода.

Влияние ванадия, молибдена, хрома, урана устраняется сплавлением навески с содой. При выщелачивании сплава водой эти элементы переходят в щелочную вытяжку, тогда как титан остается в виде метатитаната натрия. Ванадий и молибден можно также отделить, осаждая титан раствором едкого натра (2).

Ниобий с перекисью водорода дает очень слабое окрашивание: 10 мг пятиокиси ниобия вызывают менее интенсивную окраску, чем 0,04 мг двуокиси титана.

Так как определение титана обычно производят в растворе, содержащем большое количество сульфатов щелочных металлов, соответствующее количество их следует вводить также в растворы шкалы при построении калибровочного графика.

Кавелевая кислота в количестве 1 г в 50 мл раствора несколько снижает окраску титана с перекисью водорода. Винная кислота в тех же количествах влияния не оказывает.

При полных анализах титан обычно определяют из прокаленного осадка гидроокисей трехвалентных металлов после сплавления его с пиросульфатом калия (4). При определении титана из отдельной навески исследуемый материал разлагается фтористоводородной и серной кислотами с последующим сплавлением остатка с пиросульфатом калия.

Если для отделения от ванадия, молибдена, хрома и урана применяется сплавление с содой, то остаток от выщелачивания плава также сплавляют с пиросульфатом калия.

Метод применим для определения титана в рудах и горных породах при содержании от 0,04 до 5% двуокиси титана.

Допустимые расхождения (5)

Содержание двуокиси титана,%	Допустимые расхождения, отн.%
2 - 15	10 - 3
0,1 - 2	30 - 10
0,05 - 0,1	40 - 30

Реактивы

I. Кислота серная, d I,84[x/], разбавленная I:I и 7:93.

2. Кислота фтористоводородная, 40%-ный раствор.

3. Калий пиросернокислый (пиросульфат калия).

4. Натрий углекислый (сода), безводный.

5. Натрий углекислый, I%-ный раствор.

6. Перекись водорода, 30%-ный раствор /пергидроль/. Реактив должен быть свободен от фтористоводородной кислоты. Так как пергидроль разлагается при хранении, содержание в нем перекиси водорода время от времени должно проверяться /2/.

7. Калий сернокислый, I0%-ный раствор в разбавленной 7:93 серной кислоте.

8. Стандартный раствор сернокислого титана (раствор А): В платиновую чашку отвешивают 2 г титанофтористого калия (который предварительно перекристаллизовывают из горячего раствора, высушивают и хранят в склянке с притертой пробкой), прибавляют 70-80 мл разбавленной I:I серной кислоты и выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты . Чашку с раствором охлаждают, смывают стенки водой и вновь упаривают при обильном выделении паров серной кислоты в течение 5-I0 минут. Обработку водой и упаривание при выделении густых паров повторяют 3-4 раза. По охлаждении содержимое чашки разбавляют серной кислотой I:I9, раствор переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, доливают той же кислотой до метки и перемешивают. Содержание двуокиси титана в I мл раствора составляет~I,2 - I,3 мг.

Для установления титра раствора отбирают пипеткой две аликвотные части по 50 мл и дважды осаждают в них гидроокись титана аммиаком (повторное осаждение ведут с прибавлением фильтробумажной массы). Осадок отфильтровывают и промывают 2%-ным нейтральным раствором азотнокислого аммония. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокаливают до постоянного веса. Средний вес осадка, деленный на 50, составляет содержание двуокиси титана в I мл раствора.

Раствор В. В мерную колбу емкостью I00 мл отбирают такой объем раствора А, чтобы содержание двуокиси титана в нем

x/ d - относительная плотность

составляло 100 мл, доливают до метки серной кислотой 1:19 и перемешивают.

1 мл раствора В содержит 1 мг двуокиси титана.

Ход анализа

Навеску 0,1-0,5 г (в зависимости от содержания титана) помещают в платиновый тигель или чашку, приливают 10 мл фтористоводородной кислоты, 5 мл серной кислоты 1:1 и тщательно перемешивают (серную кислоту прибавляют с большим избытком для того, чтобы избежать образования летучего фторида титана). Чашку умеренно нагревают на плитке до полного разложения исследуемого материала. Затем нагревание усиливают и упаривают содержимое тигля (чашки) до выделения густых паров серной кислоты. Охлаждают, смывают стенки тигля (чашки) водой и снова упаривают до выделения паров серной кислоты. Эту операцию повторяют 2-3 раза, причем последний раз упаривают до полного удаления избытка серной кислоты. Сухой остаток сплавляют с 3-7 г пиросульфата калия. Если к концу сплавления жидкая масса преждевременно затвердеет (что указывает на превращение пиросульфата калия в сульфат), то прибавляют несколько капель серной кислоты d 1,84 и продолжают сплавление до получения прозрачного плава.

В присутствии ванадия, молибдена, хрома, урана навеску в платиновом тигле сплавляют с 8-кратным количеством соды. Плав переносят в стакан с горячей водой и нагревают до полного разрушения. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают на фильтре горячим 1%-ным раствором соды. Фильтр с осадком снова помещают в тигель, озоляют при невысокой температуре и затем сплавляют с 3-7 г пиросульфата калия.

Плав, полученный одним из указанных выше способов, растворяют в разбавленной 7:93 серной кислоте при слабом нагревании, раствор переводят в мерную колбу емкостью 200 мл. Полученный раствор содержит приблизительно 2,5 г сульфата калия в 100 мл.

Отбирают 50 мл раствора в стакан емкостью 100 мл и прибавляют 4-5 капель пергидроля до постоянной (не усиливающейся) окраски. Если интенсивность окраски мала, сравнивают оптическую плотность окрашенного раствора и испытуемого раствора

(без добавления пергидроля) на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 2 в кювете с толщиной слоя 30 мм. Если раствор окрашен интенсивно, то его переносят в мерную колбу, прибавляют 10%-ный раствор сернокислого калия в серной кислоте 7:93 с таким расчетом, чтобы довести содержание его в 100 мг раствора до 2,5 г, прибавляют, если нужно, пергидроль, доводят объем в колбе до метки серной кислотой 7:93 и сравнивают оптическую плотность окрашенного раствора и соответственно разбавленного испытуемого раствора без пергидроля в кюветах с толщиной слоя 10 или 30 мм.

Содержание двуокиси титана в растворе находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл наливают 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 1,0 мг двуокиси титана в 1 мл (0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 мг двуокиси титана); прибавляют по 12,5 мл 10%-ного раствора сульфата калия в разбавленной 7:93 серной кислоте, пергидроль по каплям до постоянной окраски, доводят объем серной кислотой 7:93 до метки и перемешивают. Оптическую плотность испытуемых растворов измеряют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 2 в кювете с толщиной слоя 30 мм при содержании от 0,1 до 2 мг двуокиси титана и в кювете с толщиной слоя 10 мм при содержании от 0,5 до 5,0 мг двуокиси титана, по отношению к нулевому раствору.

Вычисление результатов анализа

Содержание двуокиси титана в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\% TiO_2 = \frac{A \cdot 200 \cdot Б}{В \cdot 50 \cdot И \cdot 10^3} \cdot 100,$$

где: А – количество двуокиси титана, найденное по калибровочному графику, мг;

200 – общий объем испытуемого раствора, мл;

Б – объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

B - объем раствора, подготовленного для измерения оптической плотности, мл;
50 - объем стандартного раствора, мл;
H - навеска, г.

Литература

I. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ М.-Л., Госхимиздат, 1951.

2. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.

3. Изменения и дополнения к "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР", 1962.

4. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., изд.АН СССР, 1961.

5. Финкельштейн Д.Н., Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1958.

Подписано к печати 25/IX-65г.
Заказ 183 Уч.изд.л. 0,4 ЛТ03647 Тираж 800
Ротапринт ВИМСа

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.

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