

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

МОСКВА - 1965 г.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМС

Химико-аналитические методы

Инструкция № 6 - X

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 - X 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.Пахомова

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 6 - X 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 ВИАСом с введением в действие с 1/УП.65г.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА^{х/}

Сущность метода

Метод основан на возникновении желтой окраски в серно-кислом растворе титана при добавлении к нему перекиси водорода (I,4). С повышением температуры интенсивность окраски возрастает; определение следует производить при 20-25°C. Оптимальная кислотность лежит в пределах 5-10%.

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

Определению титана в различной степени мешают:

1) 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,

х/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИАСа, 1964 г. 3.

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 окрасивание: 10 мг пентаоксида ниобия вызывает 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.

Щавелевая 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 сплава 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

1. Кислота серная, $d_{4}^{20} 1,84^x$, разбавленная 1:1 и 7:93.
2. Кислота фтористоводородная, 40%-ный раствор.
3. Калий пироксерноокислый (пиросульфат калия).
4. Натрий углекислый (сода), безводный.
5. Натрий углекислый, 1%-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, 10%-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 1:1 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 5–10 минут. Обработку водой и упаривание при выделении густых паров повторяют 3–4 раза. По охлаждении содержимое чашки разбавляют серной кислотой 1:19, раствор переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, доливают той же кислотой до метки и перемешивают. Содержание двуокиси титана в 1 мл раствора составляет $\sim 1,2 - 1,3$ мг.

Для установления титра раствора отбирают пипеткой две аликвотные части по 50 мл и дважды осаждают в них гидроксид титана аммиаком (повторное осаждение ведут с прибавлением фильтровальной массы). Осадок отфильтровывают и промывают 2%-ным нейтральным раствором азотнокислого аммония. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокалывают до постоянного веса. Средний вес осадка, деленный на 50, составляет содержание двуокиси титана в 1 мл раствора.

Раствор В. В мерную колбу емкостью 100 мл отбирают такой объем раствора А, чтобы содержание двуокиси титана в нем

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 и 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 переносят 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 переносит в мерную колбу, прибавляют 10%-ный раствор сернистого калия в серной кислоте 7:93 с таким расчетом, чтобы довести содержание его в 100 мл 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:

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{A \cdot 200 \cdot B}{B \cdot 50 \cdot n \cdot 10^3} \cdot 100,$$

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

200 — общий объем испытуемого раствора, мл;

В — объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

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

Литература

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ М.-Д., 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 Л103647 Тираж 600
Ротавпринт ВММС

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.

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
IV	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов.	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особым договоренности с заказчиком.	I - 2
V	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
VI	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
VII	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 0,5-1 порядок.	
VIII	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	