
Руды железные. Определение содержания титана. Спектрофотометрический метод с применением диантиперилметана

Iron ores – Determination of titanium – Diantipyrylmethane spectrophotometric method

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4691:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9a62b1ae-399b-426d-af1c-6eb362ab8f71/iso-4691-2009>

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R (Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO 4691:2009(R)

Отказ от ответственности при работе в PDF

Настоящий файл PDF может содержать интегрированные шрифты. В соответствии с условиями лицензирования, принятыми фирмой Adobe, этот файл можно распечатать или смотреть на экране, но его нельзя изменить, пока не будет получена лицензия на установку интегрированных шрифтов в компьютере, на котором ведется редактирование. В случае загрузки настоящего файла заинтересованные стороны принимают на себя ответственность за соблюдение лицензионных условий фирмы Adobe. Центральный секретариат ISO не несет никакой ответственности в этом отношении.

Adobe - торговый знак Adobe Systems Incorporated.

Подробности, относящиеся к программным продуктам, использованным для создания настоящего файла PDF, можно найти в рубрике General Info файла; параметры создания PDF оптимизированы для печати. Были приняты во внимание все меры предосторожности с тем, чтобы обеспечить пригодность настоящего файла для использования комитетами – членами ISO. В редких случаях возникновения проблемы, связанной со сказанным выше, просим информировать Центральный секретариат по адресу, приведенному ниже..

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4691:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9a62b1ae-399b-426d-af1c-6eb362ab8f71/iso-4691-2009>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2009

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO по адресу ниже или членом ISO в стране регистрации пребывания.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие	iv
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Принцип	1
4 Реагенты	2
5 Аппаратура	3
6 Отбор образцов и пробы	3
6.1 Лабораторные пробы	3
6.2 Приготовление предварительно высушенных аналитических проб	3
7 Методика	3
7.1 Количество определений	3
7.2 Холостой и поверочный тест	3
7.3 Анализируемая доля	4
7.4 Определение содержания титана	4
7.4.1 Разложение анализируемой доли	4
7.4.2 Спектрофотометрическое определение	5
7.4.3 Построение тарировочной кривой	6
8 Выражение результатов	6
8.1 Вычисление доли массы титана	6
8.2 Общая обработка результатов	6
8.2.1 Повторяемость и допустимое отклонение	6
8.2.2 Установление аналитического результата	7
8.2.3 Точность при сличении между лабораториями	7
8.2.4 Проверка на правильность	8
8.2.5 Вычисление конечного результата	9
8.3 Оксидный фактор	9
9 Протокол испытания	9
Приложение А (нормативное) Технологическая схема методики приемки аналитических значений для анализируемых образцов	10
Приложение В (информативное) Вывод повторяемости и уравнений допустимого отклонения	11
Приложение С (информативное) Данные точности, полученные на международных аналитических испытаниях	12

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией национальных организаций по стандартизации (комитетов-членов ISO). Разработка международных стандартов обычно осуществляется техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в деятельности, для которой был создан технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные правительственные и неправительственные организации, имеющие связи с ISO, также принимают участие в работах. Что касается стандартизации в области электротехники, то ISO работает в тесном сотрудничестве с Международной электротехнической комиссией (IEC).

Проекты международных стандартов разрабатываются в соответствии с правилами Директив ISO/IEC, Часть 2.

Основной задачей технических комитетов является подготовка международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, рассылаются комитетам-членам на голосование. Их опубликование в качестве международных стандартов требует одобрения не менее 75% комитетов-членов, принимающих участие в голосовании.

Следует иметь в виду, что некоторые элементы настоящего международного стандарта могут быть объектом патентных прав. Международная организация по стандартизации не может нести ответственность за идентификацию какого-либо одного или всех патентных прав.

ISO 4691 подготовил Технический комитет ISO/TC 102, *Руда железная и прямо восстановленное железо*, Подкомитет SC2, *Химический анализ*.

Настоящее второе издание отменяет и замещает первое издание (ISO 4691:1985), которое было технически пересмотрено

[ISO 4691:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9a62b1ae-399b-426d-af1c-6eb362ab8f71/iso-4691-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9a62b1ae-399b-426d-af1c-6eb362ab8f71/iso-4691-2009>

Руды железные. Определение содержания титана. Спектрофотометрический метод с применением диантиперилметана

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ – Настоящий международный стандарт может вовлекать использованием вредных материалов, опасных операций и оборудования. Настоящий документ не подразумевает обращение ко всем проблемам безопасности, связанным с применением этого стандарта. Пользователь настоящего международного стандарта берет на себя ответственность за учреждение подходящих норм техники безопасности и охраны труда, а также заранее устанавливает приемлемость законодательных ограничений.

1 Область применения

Настоящий международный стандарт задает спектрофотометрический метод с использованием диантиперилметана для определения массовой доли титана в железных рудах.

Это метод применяется к массовым долям от 0,02 % до 4,0 % содержания титана в ископаемых железных рудах, обогащенной руде и агломератах, включая спекшийся агломерат.

2 Нормативные ссылки

Следующие ссылочные документы являются обязательными для применения настоящего документа. Для устаревших ссылок применяется только цитируемое издание. Для недатированных ссылок применяется самое последнее издание ссылочного документа (включая поправки).

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9a62b1ae-399b-426d-af1c-6eb362ab8f71/iso-648>, *Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой одноразового объема*

ISO 1042, *Посуда лабораторная стеклянная. Мерные колбы с одной меткой*

ISO 3082, *Руды железные. Методы отбора образцов и подготовки проб*

ISO 7764, *Руды железные. Подготовка предварительно высушенных проб для химического анализа*

3 Принцип

Некоторая доля образца для анализа растворяется одним из следующих методов.

- a) Обработка соляной, азотной и серной кислотами, фильтрация и прокаливание осадка, затем обработка плавиковой и серной кислотами и плавление с дисульфатом калия. Растворение этой плавки в главном растворе.
- b) Спекание с пероксидом натрия, обработка соляной и серной кислотами, фильтрация и прокаливание осадка, обработка плавиковой и серной кислотами, плавлением с дисульфатом калия. Растворение этой плавки в главном растворе.
- c) Плавление со смесью тетрабората/карбоната натрия, затем обработка соляной кислотой. Не применяется к образцам, содержащим более 8 % кремния (по массе).

Восстановление железа с помощью аскорбиновой кислоты. Проявление цвета с диантиперилметаном и измерение поглощаемости на длине волны приблизительно 385 нм.

4 Реагенты

Во время анализа используйте только реагенты общепринятого аналитического качества и воду, дистиллированную или эквивалентной чистоты.

4.1 Дисульфат калия ($K_2S_2O_7$).

4.2 Пероксид натрия (Na_2O_2), мелкий порошок.

4.3 Тетраборат натрия ($Na_2B_4O_7$), безводный.

4.4 Карбонат натрия (Na_2CO_3), безводный.

4.5 Смесь для плавки: 1 массовая часть тетрабората натрия (4.3), смешанная с одной массовой частью карбоната натрия (4.4) и хранящаяся в закрытом сосуде.

4.6 Соляная кислота, ρ 1,16 – 1,19 г/мл.

4.7 Соляная кислота, ρ 1,16 – 1,19 г/мл, разбавленная 1 + 1.

4.8 Соляная кислота, ρ 1,16 – 1,19 г/мл, разбавленная 1 + 4.

4.9 Азотная кислота, ρ 1,4 г/мл.

4.10 Плавиковая кислота, ρ 1,13 г/мл, раствор 40 % (по массе).

4.11 Серная кислота, ρ 1,84 г/мл, разбавленная 1 + 1.

4.12 Серная кислота, ρ 1,84 г/мл, разбавленная 1 + 9.

4.13 Серная кислота, ρ 1,84 г/мл, разбавленная 2 + 98.

4.14 Диантиперилметан, раствор, 15 г/л.

Растворите 15 г моногидрата диантиперилметана ($C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot H_2O$) примерно в 300 мл воды и 30 мл серной кислоты (4.11) и разбавьте водой до 1 литра. Если осадок остается в растворе, отфильтруйте его. Храните раствор в коричневой бутылке.

4.15 Аскорбиновая кислота, раствор 100 г/л.

Этот раствор следует иметь свежеприготовленным.

4.16 Сульфат аммиачножелезный(III), раствор 100 г/л.

Растворите 100 г аммиачножелезного(III) сульфата в 500 мл воды, подкисленной пятью миллилитрами серной кислоты (4.11). Разбавьте до 1 литра и смешайте.

4.17 Титан, эталонный раствор, соответствующий 0,1 мг Ti/мл.

Взвесьте 0,167 г диоксида титана (TiO_2), ранее кальцинированного при температуре 900 – 950 °C в течение около 40 мин, в платиновом тигле и плавьте с 3 – 4 г дисульфата калия (4.1) при температуре 650 – 700 °C до получения прозрачного расплава. После охлаждения положите тигель в лабораторный стакан емкостью 100 мл, добавьте 50 – 60 мл серной кислоты (4.12) и разжижите охлажденный расплав путем умеренного нагревания. После обмыва платинового тигля серной кислотой (4.12), перелейте раствор в мерную колбу объемом 1 000 мл, разбавьте серной кислотой (4.12) до объема и перемешайте.

1 мл этого эталонного раствора содержит 0,1 мг титана.

4.18 Титан, эталонный раствор, соответствующий 20 мг Ti/л.

Перенесите пипеткой аликвотную часть величиной 50 мл эталонного раствора титана (4.17) в мерную колбу объемом 250 мл, разбавьте серной кислотой (4.12) до объема и перемешайте.

1 мл этого эталонного раствора содержит 0,02 мг титана.

5 Аппаратура

Обычная лабораторная аппаратура, включая пипетки и мерные колбы с одной меткой, удовлетворяющие технические требования ISO 648 и ISO 1042, соответственно, а также следующее.

5.1 Спектрофотометр, подходящий для измерения поглощения на длине волны 385 нм, вместе с измерительными ячейками диаметром 10 мм.

6 Отбор образцов и пробы

6.1 Лабораторные пробы

Используйте для анализа лабораторную пробу до крупности зерен минус 100 мкм, взятую и подготовленную в соответствии с ISO 3082. Если руды содержат значимое количество связанной воды или окисляемых химических соединений, то используйте пробу до крупности зерен минус 160 мкм.

ПРИМЕЧАНИЕ Руководство по значимому содержанию связанной воды и окисляемых химических соединений смотрите в ISO 7764.

6.2 Приготовление предварительно высушенных аналитических проб

Тщательно перемешивая лабораторную пробу и отбирая кратные приращения, извлеките аналитическую пробу таким образом, что она представляет все содержимое контейнера. Сушите аналитическую пробу при температуре 105 ± 2 °C как задано ISO 7764. (Это есть предварительно высушенная аналитическая проба.)

7 Методика

7.1 Количество определений

Выполните анализ, по меньшей мере, в двух экземплярах в соответствии с приложением А, независимо, используя одну предварительно высушенную аналитическую пробу.

ПРИЛОЖЕНИЕ Выражение “независимо” означает, что второй и любой последующий результат не влияет на предыдущий результат(ы). Для настоящего частного аналитического метода это условие предполагает, что повторение данной методики выполняется либо одним и тем же оператором в разное время, либо разными операторами, включая в обоих случаях подходящую повторную проверку.

7.2 Холостой и поверочный тест

В каждом прогоне должны быть выполнены один холостой тест и один анализ на сертифицированном эталонном материале такого же типа руды параллельно с анализами пробы или проб руды в том же самом режиме. Предварительно высушенная аналитическая проба сертифицированного эталонного материала должна быть приготовлена, как задано в 6.2.

Следует брать сертифицированный эталонный материал того же самого типа, как проба руды, которую надо анализировать, и со свойствами двух материалов, достаточно сходными для гарантии, что в обоих случаях не потребуются значимые изменения аналитической методики.

Если анализ осуществляется на нескольких пробах в одно и то же время, то значение одного холостого теста может быть представительным при условии, что используется одна и та же методика анализа с реагентами, взятыми из той же самой бутылки.

При выполнении анализа на нескольких пробах одного и того же типа руды и в одно и то же время можно использовать аналитическое значение одного сертифицированного эталонного материала.

7.3 Анализируемая доля

Отбирая несколькими приращениями, взвесьте с точностью до 0,0001 г приблизительную величину предварительно высушенной аналитической пробы (6.2) в соответствии с Таблицей 1.

Таблица 1 — Анализируемая доля

Доля массы T_i w_{Ti} %	Масса доли для анализа г	Аликвота (7.4.2) мл
$0,02 \leq w_{Ti} < 0,1$	0,5	30,0
$0,1 < w_{Ti} < 0,3$	0,5	20,0
$0,3 < w_{Ti} < 1,0$	0,5	5,0
$1,0 < w_{Ti} \leq 4,0$	0,13	5,0

ПРИМЕЧАНИЕ Анализируемую долю следует отбирать и взвешивать быстро во избежание нового поглощения влаги.

7.4 Определение содержания титана

7.4.1 Разложение анализируемой доли

Если разложение планируется под воздействием кислот, то действуйте по инструкции в 7.4.1.1. Если процесс разложения основывается на щелочной агломерации, то действуйте согласно инструкции в 7.4.1.2, а если на основе щелочного плавления — то следуйте указаниям в 7.4.1.3 соответственно.

7.4.1.1 Кислотное воздействие

Поместите анализируемую долю (7.3) в лабораторный стакан на 300 мл, смочите несколькими каплями воды, добавьте 30 мл соляной кислоты (4.6), закройте смотровым стеклом и постепенно нагревайте для разложения на составные части. Добавьте 5 мл азотной кислоты (4.9) и 10 мл серной кислоты (4.11), снимите смотровое стекло, осторожно нагревайте до появления плотных белых паров и продолжайте нагрев еще около 19 минут. Дайте стакану остыть, затем добавьте 20 мл соляной кислоты (4.7) и около 50 мл воды и нагревайте, чтобы произошло разложение растворимых солей.

Фильтруйте раствор через бумажный фильтр средней текстуры, очистите стенку стакана стеклянной палочкой с резиновым наконечником и перенесите осадок на фильтровальную бумагу. Промойте этот осадок два или три раза горячей серной кислотой (4.13) и два или три раза горячей водой. Присоедините фильтрат и промойте к содержимому в лабораторном стакане на 300 мл и сохраните все содержимое стакана в качестве главного раствора.

Положите бумагу фильтра и осадок в платиновый тигель, высушите, обуглите, воспламените и охладите. Смочите осадок в тигле серной кислотой (4.11), добавьте 5 мл плавиковой кислоты (4.10) и умеренно нагревайте, чтобы исключить тетрафторид кремния и серную кислоту. Остудите тигель и добавьте около 2 г дисульфата калия (4.1), закройте платиновой крышкой и нагревайте сначала умеренно, затем окончательно до тусклого красного нагрева, чтобы расплавить осадок.

ПРИМЕЧАНИЕ Чтобы завершить расплавление, величину дисульфата калия можно увеличить до 5 г.

После охлаждения перенесите тигель и крышку в лабораторный стакан на 300 мл, содержащий главный раствор, нагревайте, чтобы разжигить охлажденный расплав, извлеките тигель и крышку после промывки водой. Перенесите раствор в мерную колбу объемом 200 мл, разбавьте до этого объема водой и перемешайте.

7.4.1.2 Щелочная агломерация

Поместите анализируемую долю в никелевый тигель, добавьте 3 г пероксида натрия (4.2), хорошо перемешайте платиновой или никелевой лопаточкой и утрамбуйте смесь. Поместите тигель на 1 или 2 минуты у входа муфельной печи, температура которой регулируется на 400 ± 20 °С, и затем внутри этой печи примерно на 1 час для получения эффекта спекания. Извлеките тигель из печи и остудите. Перенесите агломерационную массу в лабораторный стакан на 300 мл, закройте его смотровым стеклом и добавьте около 30 мл воды.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Если объем добавленной воды является недостаточным, то может случиться бурление при последующем нагревании. Как мера предосторожности, объем воды может быть увеличен до 100 мл.

Сполосните тигель сначала водой и затем один раз соляной кислотой (4.8) и добавьте промوي к массе в лабораторном стакане. Окисляйте медленно, используя 30 мл соляной кислоты (4.6), закройте стакан смотровым стеклом и осторожно нагревайте раствор, чтобы разложить излишек пероксида. Снимите смотровое стекло, добавьте 10 мл серной кислоты (4.11), осторожно нагревайте до появления плотных белых паров и продолжайте нагрев еще в течение около 10 минут. Остудите стакан, добавьте 20 мл соляной кислоты (4.7) и около 50 мл воды, и нагревайте, чтобы разложить растворимые соли.

Фильтруйте раствор через бумажный фильтр средней текстуры, очистите стенку стакана стеклянной палочкой с резиновым наконечником и перенесите осадок на фильтровальную бумагу. Промойте этот осадок два или три раза горячей серной кислотой и два или три раза горячей водой. Присоедините фильтрат и промوي к содержимому в лабораторном стакане на 300 мл и сохраните все содержимое стакана в качестве главного раствора.

Положите бумагу фильтра и осадок в платиновый тигель, высушите, обуглите, воспламените и охладите. Смочите осадок в тигле серной кислотой (4.11), добавьте 5 мл плавиковой кислоты (4.10) и умеренно нагревайте, чтобы исключить тетрафторид кремния и серную кислоту. Остудите тигель и добавьте около 2 г дисульфата калия (4.1), закройте платиновой крышкой и нагревайте сначала умеренно, затем окончательно до тусклого красного нагрева, чтобы расплавить осадок.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Чтобы завершить расплавление, величину дисульфата калия можно увеличить до 5 г.

После охлаждения перенесите тигель и крышку в стакан на 300 мл, содержащий главный раствор, нагревайте для разжижения охлажденного расплава, извлеките тигель и крышку после промывки водой. Перенесите раствор в мерную колбу на 200 мл, разбавьте водой до метки и перемешайте.

7.4.1.3 Щелочное плавление

Смешайте анализируемую долю с 5 граммами смеси для плавки (4.5) в платиновом тигле, закройте платиновой крышкой, умеренно нагревайте и после размягчения плавьте при температуре 1 000 – 1 050 °С в течение около 10 минут. Снимите тигель с источника нагрева и осторожно вращайте, чтобы вызвать затвердевание остывающего расплава в виде тонкого слоя на стенке тигля. Остудите тигель, затем поместите тигель, его крышку и содержимое в лабораторный стакан на 300 мл, добавьте 100 мл соляной кислоты (4.8). Разложите расплав, извлеките тигель и крышку, промойте содержимое в лабораторном стакане.

Перенесите раствор в мерную колбу объемом 200 мл, разбавьте до объема водой и перемешайте.

7.4.2 Спектрофотометрическое определение

Накапайте пипеткой аликвоту анализируемого раствора, которая указана в Таблице 1, и пустой раствор, не содержащий титан, соответственно в мерные колбы объемом 100 мл каждая, добавьте 5 мл раствора аммиачножелезного(III) сульфата (4.16), добавьте 10 мл раствора аскорбиновой кислоты (4.15) и взболтайте. Добавьте 15 мл соляной кислоты (4.7) и 30 мл раствора диантиперилметана (4.14), разбавьте водой до метки объема и перемешайте. (Это есть конечный анализируемый раствор)

Оставьте стоять на 20 минут и измерьте поглощение на длине волны 385 нм в испытательной 10 мм ячейке спектрометра, используя пустой раствор для получения начального отсчета измерения.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Можно использовать 20 мм ячейки для анализа растворов с наименьшим содержанием титана.

Когда разложение плавкой применяется к пробам, содержащим по массе больше 1 % кремния, то после проявления цвета и до момента измерения поглощения раствор для анализа следует фильтровать, чтобы удалить возможные остатки кремния.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Цвет остается устойчивым в течение, по меньшей мере, суток (24 ч).

Установите концентрацию титана, выраженную в микрограммах на литр, по данным поглощения, используя тарировочную кривую, построенную согласно инструкциям в 7.4.3.

7.4.3 Построение тарировочной кривой

Введите 0,0; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 10,0 мл эталонного раствора титана (4.18) в 6 мерных колб с отметкой 100 мл, добавьте 5 мл раствора аммиачножелезного(III) сульфата (4.16), 10 мл раствора аскорбиновой кислоты (4.15) и взболтайте. Добавьте в каждую колбу по 15 мл соляной кислоты (4.7) и 30 мл раствора диантиперилметана (4.14), разбавьте водой до отметки 100 мл и продолжайте действия согласно инструкциям в 7.4.2. Нанесите точки взаимоотношения между концентрацией титана, выраженной в микрограммах на миллилитр, и поглощением, чтобы построить тарировочную кривую.

8 Выражение результатов

8.1 Вычисление доли массы титана

Массовая доля титана, w_{Ti} , выраженная в процентах, вычисляется до пяти десятичных разрядов для массовых долей меньше 1 % и до четырех десятичных разрядов для массовых долей больше 1 %, используя следующее уравнение:

$$w_{Ti} = \frac{\rho_{Ti} \times 100}{m_1 \times 1\,000\,000} \times 100 = \frac{\rho_{Ti}}{100m_1} \quad (1)$$

где

ρ_{Ti} массовая концентрация титана в микрограммах в миллилитре конечного раствора для анализа;

m_1 масса в граммах пробы, представленной в 100 мл конечного анализируемого раствора, вычисленная из уравнения

$$m_1 = \frac{m_o \times V}{200}, \text{ в которой}$$

m_o масса анализируемой доли (см. Таблицу 1);

V объем аликвоты (см. Таблицу 1).

8.2 Общая обработка результатов

8.2.1 Повторяемость и допустимое отклонение

Точность настоящего аналитического метода выражается следующими уравнениями регрессии ¹⁾:

Кислотное воздействие

$$\sigma_d = 0,009\,6X + 0,000\,8 \quad (2)$$

$$\sigma_L = 0,018\,5X + 0,000\,8 \quad (3)$$

1) Дополнительную информацию смотрите в Приложениях В и С.