

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXX.1—202X

钛铁矿化学分析方法
第1部分：二氧化钛含量的测定
锌片还原-硫酸高铁铵滴定法

Methods for chemical analysis of ilmenite—Part 1: Determination of titanium dioxide content—Zinc reduction-high iron ammonium sulfate titration

(报批稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目 次

前 言	II
引 言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂或材料	1
6 仪器设备	2
7 样品	2
8 试验步骤	2
8.1 空白试验	2
8.2 验证试验	3
8.3 样品分解	3
8.4 测定	3
9 试验数据处理	3
10 精密度	3
11 正确度	4
12 质量保证与控制	4
附 录 A （资料性） 特质尖嘴玻璃管	5

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件是DZ/T xxxx - xxxx《钛铁矿化学分析方法》的第1部分，DZ/T xxxx-xxxx 已经发布了以下部分：

- 第1部分：二氧化钛含量的测定 锌片还原-硫酸高铁铵滴定法；
- 第2部分：二氧化钛含量的测定 过氧化氢分光光度法；
- 第3部分：铝、钙、镁、钾、钠、钛、锰、铬、锶、钒和锌含量的测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：山东省地质科学研究所。

本文件主要起草人：赵伟、张会堂、王卿、洪飞、刘耀华、夏传波、钱惠芬、姜云、张文娟、刘晶。

引 言

矿产资源是国民经济社会发展的重要物质基础。钛铁矿是提取钛和二氧化钛的主要矿物，是制取金属钛、钛合金、人造金红石、钛白粉等的主要矿物，也是钛工业的主要原料。钛白不仅是性能优异的白色颜料，而且是重要的化工原料，广泛用于涂料、油墨、塑料、橡胶、造纸和化纤工业。钛和钛合金钛材主要用于航空和宇航部门、汽车、船舶和石油钻探等方面，已发展成为仅次于锰钢的第二大钢系。钛铁矿的储量、勘查和开采在我国国民经济中的作用越来越重要，而对钛铁矿中各组分的准确分析的需求也变得越来越迫切。

而钛铁矿分析现无标准方法，一直参照钒钛磁铁矿、铁矿石分析方法执行，而且分析方法多为容量法、比色法等单元素经典分析方法。

DZ/T XXXX-XXXX 《钛铁矿化学分析方法》旨在确立普遍适应于钛铁矿、钒钛磁铁矿中二氧化钛含量的两种分析方法和部分主、微量成分含量的电感耦合等离子体原子发射光谱法分析的准则，拟由三个部分构成。

——第1部分：二氧化钛含量的测定 锌片还原-硫酸高铁铵滴定法。目的在于确立钛铁矿中二氧化钛含量在2%~20%之间，用锌片还原-硫酸高铁铵滴定法测定二氧化钛含量的相关规则。

——第2部分：二氧化钛含量的测定 过氧化氢分光光度法。目的在于确立钛铁矿中二氧化钛含量在0.1%~20%之间，用过氧化氢分光光度法测定二氧化钛含量的相关规则。

——第3部分：铝、钙、镁、钾、钠、钛、锰、铬、锶、钒和锌含量的测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件的三个部分明确了钛铁矿样品的分解和测定条件，确定了包括方法检出限、测定范围、精密度、正确度等技术指标和检验参数。让分析人员测定钛铁矿时有据可依，从而为钛铁矿主、微量元素的准确测定提供可靠地质量保证，为钛铁矿资源调查、相关产品的开发利用以及钛铁矿品味和储量评价提供有力的技术支撑。

钛铁矿化学分析方法

第1部分：二氧化钛含量的测定

锌片还原-硫酸高铁铵滴定法

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了锌片还原—硫酸高铁铵滴定法测定钛铁矿中二氧化钛的含量。
本文件适用于钛铁矿、钒钛磁铁矿中二氧化钛含量的测定。
方法检出限：0.5%；测定范围：2%~20%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法。

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法。

GB/T 6682 分析实验室用水规则和试验方法。

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品用过氧化钠熔融，水提取，过滤分离后，制备成盐酸溶液。在含钛（IV）的酸性溶液中加入锌片，将钛（IV）还原为钛（III），然后用硫酸高铁铵标准溶液滴定钛（III），稍过量的铁（III）与硫氰酸铵指示剂作用生成红色化合物，指示终点。

5 试剂或材料

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯级别的试剂，所用水为符合GB/T 6682规定的二级水要求。

5.1 过氧化钠。

5.2 焦硫酸钾。

5.3 锌片[w（Zn）≥99.9%，厚度<0.5 mm]：剪成宽<2mm，长<20 mm 备用。

5.4 无水乙醇。

5.5 液体石蜡。

5.6 盐酸（ $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ ）。

5.7 盐酸（1+1）。

5.8 硫酸（5+95）。

5.9 高锰酸钾溶液 $[c(\text{KMnO}_4) = 0.2 \text{ mol/L}]$ ：称取 3.16 g 固体高锰酸钾，置于烧杯中，加水约 80 mL，加热溶解，定容至 100 mL 容量瓶中，保存备用。

5.10 硫氰酸铵饱和溶液：室温下，称取 70 g 固体硫氰酸铵，置于烧杯中，加水 100 mL 溶解，放置至上层溶液清澈（放置时间 24 h），使用时吸取清液。

5.11 三氯化铁溶液 $[\rho(\text{FeCl}_3) = 10 \text{ g/L}]$ ：称取 1.67 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，置于烧杯中，加盐酸（5.7）约 20 mL，溶解，定容至 100 mL 容量瓶中，保存备用。

5.12 二氧化钛标准溶液 $[\rho(\text{TiO}_2) = 1.000 \text{ mg/mL}]$ ：称取 1.000 0 g 预先经 1000 °C 灼烧 1 h 的光谱纯二氧化钛（ TiO_2 ）置于铂坩埚中，加 10.0 g 焦硫酸钾（5.2）在 650 °C 马弗炉内熔融 10 min~15 min。取出冷却，放入 400 mL 烧杯中，用硫酸（5.8）加热浸取，熔块脱落后，洗出坩埚，加热至溶液透明，冷却。移入 1000 mL 容量瓶中，用硫酸（5.8）稀释至刻度，摇匀。

5.13 硫酸高铁铵标准滴定溶液 $\{c[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \approx 0.02 \text{ mol/L}\}$ 。

5.13.1 硫酸高铁铵标准滴定溶液的配制：称取 10.0 g 硫酸高铁铵溶于 1000 mL 硫酸（5.8）中，滴加高锰酸钾溶液（5.9）至呈现浅玫瑰红色，加热煮沸至红色完全消失，冷却。

5.13.2 硫酸高铁铵标准滴定溶液的标定：准确移取 20 mL 二氧化钛标准溶液（5.12）3 份~5 份，分别置于 100 mL 容量瓶中。加入 10 mL 盐酸（5.7），5 滴~6 滴三氯化铁（5.11）溶液，加入 7.0 g 锌片（5.3），随即塞上带尖嘴管的小塞。还原 10 min 后，稍加摇动，加入 3.0 mL 盐酸（5.7），再还原 5 min，再加入 3.0 mL 盐酸（5.7），再还原 5 min，10 min 后，补加 12 mL 盐酸（5.7），塞紧小塞，待锌片接近完全溶解时，加入 5 mL 液体石蜡（5.5）以隔绝空气。在不高于 20 °C~30 °C 的条件下，加入 1.0 mL 硫氰酸铵饱和溶液（5.10），以较快的速度用硫酸高铁铵标准溶液（5.13）滴定至溶液呈现稳定的红色为终点。

按公式（1）计算每毫升硫酸高铁铵标准滴定溶液相当于二氧化钛的质量的滴定度 T ：

$$T = \frac{m_1}{V_T - V_{T0}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

T ——每毫升硫酸高铁铵标准滴定溶液相当于二氧化钛的质量，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

m_1 ——所取二氧化钛的质量，单位为毫克（mg）；

V_T ——二氧化钛标准溶液消耗硫酸高铁铵标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

V_{T0} ——空白溶液消耗硫酸高铁铵标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）。

6 仪器设备

6.1 分析天平：感量 0.1 mg。

6.2 马弗炉：温度范围 600 °C~1100 °C，精确到 10 °C。

6.3 特制尖嘴玻璃管，具体尺寸参见附录 A。

6.4 滴定管：50.0 mL 精度 0.1 mL。

7 样品

7.1 按照 GB/T 14505 的相关规定，样品的粒径应小于 74 μm 。

7.2 样品在 105 °C 的烘箱中干燥 2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

7.3 称取 0.5 g 样品，精确至 0.1 mg。

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验，所用试剂应取自同一试剂瓶，加入同等的量。

8.2 验证试验

随同样品同时分析相同类型、含量相近的国家标准物质。

8.3 样品分解

将样品（7.3）置于30mL刚玉坩埚中，加入3 g过氧化钠（5.1），搅拌均匀，再覆盖1 g过氧化钠，放入升温至650℃~700℃的马弗炉中，此温度下保持20 min至样品全熔，取出，冷却。放入150 mL烧杯中，加水约40 mL，滴入5滴~6滴无水乙醇（5.4），在电热板上加热至近沸，使熔块脱落，洗出坩埚。置于电炉上煮沸赶尽过氧化氢，煮至冒大气泡后约1 min~2 min，用中速滤纸过滤，过滤完毕后，弃去滤液。用热的盐酸（5.7）分三次将坩埚中残余的沉淀全部洗入原烧杯中，每次盐酸（5.7）用量约1.0mL。加热溶解后趁热以此酸溶液溶解漏斗中的沉淀，溶液收集于100 mL容量瓶中，然后用热盐酸（5.7）洗涤烧杯3次~5次，并将沉淀全部溶解，洗净，冷却至室温，将溶液定容至100 mL此为样品溶液（8.3）。

8.4 测定

分取25 mL样品溶液（8.3）于100 mL容量瓶中，加入6 g~8 g金属锌片（5.3），立即将特制的尖嘴玻璃管（6.4）塞上，若室温超过25℃，则放入冷水槽中稍冷。还原5 min~10 min，待作用缓慢时，加入3 mL盐酸（5.6），还原5 min后再重复此加酸还原操作一次，10 min后再加入12 mL盐酸（5.6）并塞紧还原装置，待锌片接近完全溶解时迅速加入5 mL液体石蜡（5.5）。经仔细观察已无小气泡发生后，在20℃~30℃的情况下，加入1.0 mL硫氰酸铵饱和溶液（5.10），用硫酸高铁铵标准溶液（5.13）滴定至呈现稳定的红色为终点。

9 试验数据处理

样品中二氧化钛的含量以质量分数 $w(\text{TiO}_2)$ 计，数值以百分数（%）表示，按式（2）计算：

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{(V - V_0)T}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V ——滴定分取样品溶液消耗硫酸高铁铵标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_0 ——滴定分取空白试验溶液消耗硫酸高铁铵标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

T ——每毫升硫酸高铁铵标准滴定溶液相当于二氧化钛的质量，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

m ——分取样品溶液所相当的样品量，单位为毫克（mg）。

所得结果按 GB/T 14505 表示为：XX.XX %、X.XX %、0.XXX %、0.0XX%。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法，确定锌片还原—硫酸高铁铵滴定法测定钛铁矿中的二氧化钛含量的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表1和表2相关部分。

10.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果，在表1给出的水平范围内，其绝对差值超过重复性限（ r ）的情况不超过5%，重复性限（ r ）按表1所列方程式计算。

10.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果，在表1给出的水平范围内，其绝对差值超过再现性限（ R ）的情况不超过5%，再现性限（ R ）按表1所列方程式计算。

表1 锌片还原—硫酸高铁铵滴定法测定钛铁矿中二氧化钛含量的方法精密度

单位为%

成分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
二氧化钛	2.95~19.83	$r=0.1828 + 0.0008 m$	$R=0.07728m^{0.5955}$

11 正确度

按GB/T 6379.2和GB/T 6379.4规定的方法，确定锌片还原-硫酸高铁铵滴定法测定钛铁矿中的二氧化钛含量的测量方法的重复性限与再现性限以及分析方法的偏倚，统计结果见表2。

表2 钛铁矿样品中二氧化钛含量：重复性限与再现性限及分析方法的偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW07838	GBW07839	GBW07840	GBW07841	GBW07842	YSBC19723
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) /%	8.93	2.93	12.93	19.82	16.13	7.60
认定值 (μ) /%	8.96	2.95	12.91	19.83	16.13	7.60
重复性标准差 (s_r) /%	0.068	0.066	0.069	0.071	0.070	0.068
重复性变异系数/%	0.76	2.25	0.53	0.36	0.43	0.89
重复性限 (r) /%	0.190	0.185	0.194	0.199	0.196	0.189
再现性标准差 (s_R) /%	0.102	0.052	0.127	0.163	0.145	0.092
再现性变异系数/%	1.14	1.79	0.98	0.82	0.90	1.22
再现性限 (R) /%	0.284	0.147	0.355	0.458	0.405	0.259
测量方法偏倚 (δ) /%	-0.030	-0.016	0.022	-0.008	0.001	-0.085
$(\delta - AS_R^a)$ /%	-0.074	-0.065	-0.058	-0.155	-0.105	-0.145
$(\delta + AS_R^a)$ /%	0.015	0.034	0.103	0.139	0.108	-0.026
相对误差 (RE) /%	-0.33	-0.68	0.15	-0.05	0	0

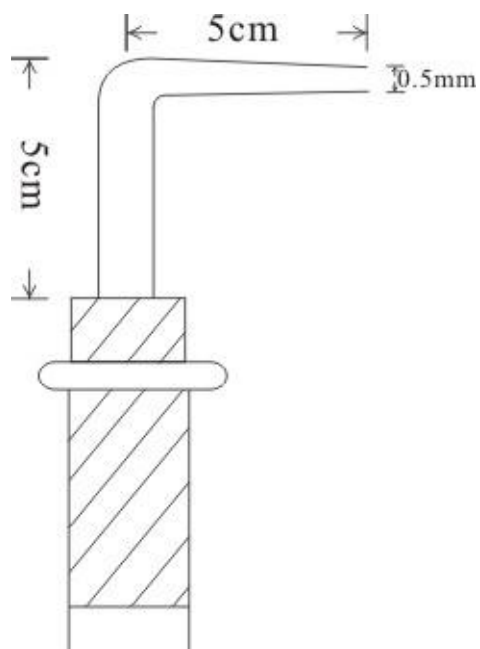
^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

12 质量保证与控制

12.1 每批试料分析，应同时进行2个空白试验、20%~30%的重复样品分析（当样品数量不超过5个时，应进行100%的重复样品分析）和1个或2个同矿种标准物质验证试验。

12.2 本实验特定分析步骤的质量控制要点。8.4分析步骤中，锌片还原完全后，溶液中不存在细小气泡之后方可进行滴定，且滴定操作应迅速进行，以防空气进入氧化溶液。

附录 A
(资料性)
特质尖嘴玻璃管



图A.1 特质尖嘴玻璃管