

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0454.3—2023

钛铁矿化学分析方法 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

Methods for chemical analysis of ilmenite—

Part 3: Determination of aluminium, calcium, magnesium, potassium, sodium, titanium, manganese, chromium, strontium, vanadium and zinc contents—
Mixed acid digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

2023-10-31发布

2024-01-01实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目 次

前言	III
引言	V
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 原理	2
5 试验条件	2
6 试剂或材料	2
7 仪器设备	2
8 样品	3
9 试验步骤	3
9.1 空白试验	3
9.2 验证试验	3
9.3 样品分解	3
9.4 校准溶液系列的配制	3
9.5 测 定	4
9.6 校准曲线的绘制	4
10 试验数据处理	4
11 精密度	4
12 正确度	5
13 质量保证和控制	5
附录 A (资料性) 电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件	7
附录B (资料性) 实验室间准确度协作试验统计结果	8

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 0454—2023《钛铁矿化学分析方法》的第3部分。DZ/T 0454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/TC 93)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：王卿、夏传波、赵伟、刘耀华、姜云、钱惠芬、吕振生、张伟、田兴磊、郑建业。

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。钛和钛合金材料主要用于航空和宇航工业、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，因此对钛铁矿中各组分的准确分析变得越来越迫切。

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 0454—2023《钛铁矿化学分析方法》旨在确立普遍适用于钛铁矿、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规则。DZ/T 0454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%之间时，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%之间时，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。目的在于确立用混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛铁矿中的主、微量成分含量的相关规则。

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、微量成分的准确测定提供可靠的质量保证，为钛铁矿资源调查、相关产品的开发利用以及钛铁矿品位和储量评价提供有力的技术支撑。

钛铁矿化学分析方法

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

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件规定了混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP—AES) 测定钛铁矿中铝、钙、镁、钾、钠、钛、锰、铬、锶、钒和锌含量的方法。

本文件适用于钛铁矿、钒钛磁铁矿中铝、钙、镁、钾、钠、钛、锰、铬、锶、钒和锌含量的混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定，其中铝、钙、镁、钾、钠、钛、锰结果以氧化物表示。

方法检出限和测定范围见表1。

表 1 方法检出限和测定范围

成分	方法检出限	测定范围	成分	方法检出限	测定范围
Al ₂ O ₃	0.03	0.09~10.0	MnO	0.002	0.006~1.0
CaO	0.01	0.03~20.0	Cr	5	15~5000
MgO	0.003	0.009~20.0	Sr	1	3~1000
K ₂ O	0.001	0.003~2.5	V#	2	6~5000
Na ₂ O	0.001	0.003~2.5	Zn	4	12~2500
TiO ₂	0.001	0.003~20.0			

质量分数数值以“μg/g”表示；其余则以“%”表示。

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/T6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

JJG 768 发射光谱仪

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品采用盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸分解，赶尽氢氟酸，保留极少量硫酸，用王水(1+1)将残渣复溶后，移至25 mL 聚乙烯容量瓶中，用水定容。以气动雾化方式将待测溶液引入高温等离子炬中，各激发态离子及原子回到基态发射出特征谱线，在一定质量浓度范围内，样品溶液中待测元素的质量浓度与其特征谱线的强度成正比，通过测量特征谱线的信号强度计算样品中待测元素的含量。

5 试验条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测时的温度、湿度、电压和频率等试验条件应符合JJG 768的相关要求。

6 试剂或材料

警示——氢氟酸、浓硫酸有强腐蚀性，操作时应戴防腐手套，一旦接触皮肤，应立即用大量水冲洗；浓硫酸稀释时操作不当易引起烧伤，应将酸缓慢注入水中，并不断搅拌。

说明：除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯级别的试剂；所用水符合 GB/T 6682 的二级水要求。

6.1 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

6.2 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

6.3 氢氟酸($\rho=1.13$ g/mL)。

6.4 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。

6.5 硫酸(1+1)。

6.6 王水：750 mL 盐酸(见6.1)与250 mL 硝酸(见6.2)混合，摇匀。用时配制。

6.7 王水(1+1)。

6.8 王水(1+9)。

6.9 各成分标准储备溶液[$\rho(B)=1.000$ mg/mL]:可使用市售有证的单元素标准溶液。逐级稀释，最终配制成以王水(1+9)为介质的标准储备溶液。

6.10 氩气[$\phi(Ar)\geq 99.996\%$]。

7 仪器设备

7.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

7.2 分析天平：感量0.1 mg。

7.3 控温电热板：最高温度一般不低于250℃，控温精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

7.4 聚四氟乙烯坩埚：容积30 mL，带盖。

7.5 聚乙烯容量瓶：容积25.0 mL。

8 样品

- 8.1 按照GB/T 14505的相关规定,样品的加工粒径应小于74 μm 。
- 8.2 样品应在105 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。
- 8.3 称取0.1 g样品,精确至0.1 mg。

9 试验步骤

9.1 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。

9.2 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。

9.3 样品分解

9.3.1 将样品(见8.3)置于30 mL 聚四氟乙烯坩埚(见7.4)中,用几滴水润湿,加入5 mL 盐酸(见6.1),盖上坩埚盖,将坩埚放在控温电热板(见7.3)上,控温为120 $^{\circ}\text{C}$,分解样品0.5 h,再加入3 mL 硝酸(见6.2),继续在控温电热板上分解样品1 h,关闭电源,过夜。

9.3.2 开启控温电热板(见7.3),揭去坩埚盖,加入6mL 氢氟酸(见6.3)、1 mL 硫酸(1+1)(见6.5),控温150 $^{\circ}\text{C}$,分解样品2 h;升温至230 $^{\circ}\text{C}$,继续分解样品至白烟几乎冒尽,再加入1 mL 硫酸(1+1)(见6.5),冲洗内壁,继续分解样品至白烟几乎冒尽。

9.3.3 取下聚四氟乙烯坩埚(见7.4),加入5.0 mL 王水(1+1)(见6.7),放在控温电热板(见7.3)上120 $^{\circ}\text{C}$ 加热复溶5 min后,用去离子水冲洗坩埚内壁,继续加热复溶10 min。

9.3.4 将溶液冷却至室温,转移到25 mL 聚乙烯容量瓶(见7.5)中,用水稀释至刻度、摇匀,此为样品溶液A,用于测量钾、钠、铬、锶、钒和锌等成分。

9.3.5 准确吸取10.0 mL 样品溶液A(见9.3.4)于25 mL 聚乙烯容量瓶(见7.5)中,用王水(1+9)(见6.8)稀释至刻度,摇匀,此为样品溶液B,用于测量铝、钙、镁、锰、钛等成分。

9.4 校准溶液系列的配制

根据元素之间无光谱干扰及化学反应的原则,分取各成分标准储备溶液(见6.9),稀释配制混合校准曲线溶液系列,均为王水(1+9)(见6.8)介质,配制结果见表2。

表 2 校准溶液系列

单位为微克每毫升

成分	空白溶液	校准溶液1	校准溶液2	校准溶液3	校准溶液4	校准溶液5
Al ₂ O ₃ , CaO	0	50.0	100.0	150.0	200.0	250.0
TiO ₂ , MgO	0	50.0	100.0	150.0	250.0	500.0
K ₂ O, Na ₂ O	0	5.0	10.0	50.0	100.0	150.0
MnO, Cr, V	0	0.50	1.0	5.0	20.0	50.0

表 2 校准溶液系列(续)

单位为微克每毫升

成分	空白溶液	校准溶液1	校准溶液2	校准溶液3	校准溶液4	校准溶液5
Zn	0	0.20	0.50	1.0	5.0	10.0
Sr	0	0.20	0.50	1.0	2.0	2.5

注1:配制质量浓度为50 $\mu\text{g/mL}$ 及以上的校准溶液, $0^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下避光密闭保存,有效期6个月;稀释至小于或等于10 $\mu\text{g/mL}$ 时, $0^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下避光密闭保存,有效期1个月。

注2:注意定期检查混合校准溶液,如发现浑浊或在使用中发现元素含量发生变化,则需要重新配制。

9.5 测定

使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪,按照参考工作条件(参见附录A),分别测定校准溶液系列(见9.4)、全程试剂空白溶液(见9.1)、样品溶液A(见9.3.4)和B(见9.3.5)、标准物质溶液(见9.2)中各成分的谱线强度。

9.6 校准曲线的绘制

以校准溶液系列中各成分的质量浓度为横坐标,校准溶液系列测定光谱强度为纵坐标,绘制校准曲线,从校准曲线上查得样品溶液相应的各成分的质量浓度。

10 试验数据处理

样品中各待测成分的含量以质量分数 $w(\text{B})$ 计,铬、锶、钒和锌元素的数值以“微克每克($\mu\text{g/g}$)”表示时按式(1)计算:

$$w(\text{B}) = \frac{[\rho(\text{B}) - \rho_0]V}{m} \quad \dots \quad \dots \quad \dots (1)$$

铝、钙、镁、钛和锰元素的数值以“%”表示时按式(2)计算:

$$w(\text{B}) = \frac{[\rho(\text{B}) - \rho_0]V_2V}{mV_1 \times 10\,000} \quad \dots \quad \dots \quad \dots (2)$$

式(1)和式(2)中:

$\rho(\text{B})$ ——样品溶液A和B中待测成分B的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——空白溶液(见9.1)中待测成分B的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_2 ——样品溶液B(见9.3.4)的体积,单位为毫升(mL);

V ——样品溶液A(见9.3.5)的体积,单位为毫升(mL);

m ——样品(见8.3)的质量,单位为克(g)。

V_1 ——分取样品溶液A(见9.3.4)的体积,单位为毫升(mL)。

注:钾和钠元素的含量按式(1)计算后的结果再除以1000,数值以“%”表示。

所得结果按GB/T 14505表示为: $0.\times\times\times\%$ 、 $\times.\times\times\%$ 、 $\times\times.\times\times\%$ 、 $\times.\times\times\mu\text{g/g}$ 、 $\times\times.\times\mu\text{g/g}$ 、 $\times\times\times\mu\text{g/g}$ 。

11 精密度

11.1 按GB/T 6379.2规定的方法,得到混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛铁矿

中的三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、二氧化钛、氧化锰、铬、锶、钒、锌含量的重复性和再现性(即方法精密度)统计结果,见表3和参见附录B 相关部分。

11.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表3给出的水平范围(m)内,其绝对差值不超过重复性限(r)(置信概率95%)。重复性限(r)按表3所列方程式计算。

11.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表3给出的水平范围(m)内,其绝对差值不超过再现性限(R)(置信概率95%)。再现性限(R)按表3所列方程式计算。

表 3 方法精密度

成分	水平范围(m) %	重复性限(r) %	再现性限(R) %
Al ₂ O ₃	2.21~6.73	$r=0.0428+0.213m$	$R=0.770m+0.6381$
CaO	0.98~13.86	$r=0.0384+0.0232m$	$R=0.106m+0.466$
MgO	2.88~19.40	$r=0.0988+0.0134m$	$R=0.146m+0.274$
K ₂ O	0.021~0.23	$r=0.00196+0.0678m$	$R=0.0647m+0.6885$
Na ₂ O	0.063~0.54	$r=0.00756+0.0330m$	$R=0.00574m+0.5996$
TiO ₂	2.95~19.83	$r=0.102+0.0070m$	$R=0.0571m+0.641$
MnO	0.24~0.62	$r=0.00896+0.0274m$	$R=0.040.9m+0.4567$
Cr	47.4~4200	$r=1.78+0.0384m$	$R=0.0678m+1.05$
Sr	47~340	$r=2.26+0.0274m$	$R=0.0484m+0.5996$
V ^o	303~3300	$r=3.53+0.0330m$	$R=0.0342m+1.07$
Zn	162~493	$r=11.6+0.00336m$	$R=0.656m+0.633.2$
注:精密度数据是依据GB/T 6379.2,由9家实验室对6个含量水平样品,分别在重复性条件下测定4次,对数据剔除离群值后计算得到。			
质量分数数值以“μg/g”表示。			

12 正确度

按GB/T 6379.4规定的方法,得到混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛铁矿中的三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、二氧化钛、氧化锰、铬、锶、钒、锌含量的方法正确度,参见附录B 相关部分。

13 质量保证和控制

13.1 分析每批样品时,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)以及1个或2个同矿种标准物质验证试验。

13.2 制备多元素混合校准溶液时,注意元素间的相容性和稳定性,并对单元素标准储备溶液进行检查,以避免杂质影响标准的准确度。新配制的校准溶液应转移至经过酸洗、干净的聚丙烯瓶中保存,并定期检查其稳定性。

DZ/T 0454.3—2023

13.3 试验用样品最小称样量为0.1 g, 最小稀释体积为25 mL, 在样品溶液被测元素含量满足方法检出限要求的情况下, 可以适当增加稀释体积以减少样品溶液的基体效应。

13.4 分析者应能熟练操作电感耦合等离子体原子发射光谱仪, 了解基体和背景干扰, 并能进行正确校正。

13.5 各实验室在使用本文件前应对本实验室的仪器进行条件最优化试验。

13.6 每次样品分析应绘制校准曲线, 校准曲线的相关系数应大于或等于0.9995(一次拟合)。

13.7 重复性分析的两次独立测试结果的绝对差应小于表3给出的重复性限(r); 再现性分析, 不同实验室的单次测定结果的绝对差应小于表3给出的再现性限(R)。否则应查找原因, 纠正错误后, 重新进行校核

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/468143065003006106>