

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 514.9—XXXX

代替YS/T 514.9—2009

高钛渣、金红石化学分析方法 第9部分：杂质成分含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱仪法

Methods for chemical analysis of high titania slag and rutile——

Part 9: Determination of impurity content——

Inductively coupled plasma emission spectrometry

(送审稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

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》的规定起草。

本文件是YS/T 514《高钛渣、金红石化学分析方法》的第9部分。YS/T 514已经发布了以下部分：

- 第1部分：二氧化钛量的测定 硫酸铁铵滴定法；
- 第2部分：全铁量的测定 重铬酸钾容量法；
- 第3部分：硫量的测定 高频红外线吸收法；
- 第4部分：二氧化硅量的测定 称量法、硅钼蓝分光光度法；
- 第5部分：氧化铝量测定 EDTA容量法；
- 第6部分：一氧化锰量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第7部分：氧化钙、氧化镁量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第8部分：磷量的测定 铈钼蓝分光光度法；
- 第9部分：杂质成分含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱仪法；
- 第10部分：碳量的测定 高频感应炉燃烧后红外线吸收法。

本文件代替YS/T 514.9-2009《高钛渣、金红石化学分析方法 第9部分：氧化钙、氧化镁、一氧化锰、磷、三氧化二铬和五氧化二钒量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，与YS/T 514.9相比，除结构调整和编辑性修改外，主要技术变化如下：

- a) 增加了测定元素（见第1章）；
- b) 增加了微波消解仪（见6.1）；
- c) 更改了高钛渣样品的溶解方法（见8.4，2009年版6.4.1）；
- d) 更改允许差为再现性（见10.2，2009年版7.2）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：新疆湘润新材料科技有限公司、遵义钛业股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、攀钢集团研究院有限公司、云南国钛金属股份有限公司、河南龙兴钛业科技股份有限公司。

本文件主要起草人：杨再江、杜桃花、马武威、阿不里米提卡德尔、黄欢欢、张瑾洁、瞿昕微、罗霖、李超、王劲榕、刘英波、张永进、成勇、刘力维、晁丹、王攀峰、牛彭彭。

本文件所代替标准的历次版本发布情况为：

- YS/T 514.9-2006；
- YS/T 514.9-2009。

引 言

高钛渣、金红石作为生产四氯化钛、钛白粉、海绵钛等产品的关键原料，钛及钛合金的密度小而强度大、耐热和抗腐蚀，广泛应用于军工、航海、航天、医疗、电子等领域。电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）以其灵敏度高、精密度好、线性范围宽、可同时进行多种元素分析、检测效率高等优点，用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高钛渣、金红石的杂质成分的含量，有利于高钛渣、金红石产品的生产和使用。

本文件拟由十部分组成：

- 第 1 部分：二氧化钛量的测定 硫酸铁铵滴定法；
- 第 2 部分：全铁量的测定 重铬酸钾容量法；
- 第 3 部分：硫量的测定 高频红外线吸收法；
- 第 4 部分：二氧化硅量的测定 称量法、硅钼蓝分光光度法；
- 第 5 部分：氧化铝量测定 EDTA 容量法；
- 第 6 部分：一氧化锰量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 7 部分：氧化钙、氧化镁量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 8 部分：磷量的测定 钼钼蓝分光光度法；
- 第 9 部分：杂质成分含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱仪法；
- 第 10 部分：碳量的测定 高频感应炉燃烧后红外线吸收法。

本文件旨在通过实验研究建立一整套切实可行的高钛渣、金红石化学分析方法标准，进一步提高了标准的适用性，在提升高钛渣、金红石产品质量、促进其生产、贸易及扩大应用需求方面具有重要意义。

高钛渣、金红石化学分析方法

第9部分：杂质成分含量的测定

电感耦合等离子体发射光谱仪法

1 范围

本文件规定了高钛渣、金红石中 氧化钙、氧化镁、一氧化锰、五氧化二磷、铁、三氧化二铝、二氧化硅、三氧化二铬、五氧化二钒、氧化锆、五氧化二铌和氧化锡含量的测定方法。

本文件适用于高钛渣、金红石中 氧化钙、氧化镁、一氧化锰、五氧化二磷、铁、三氧化二铝、二氧化硅、三氧化二铬、五氧化二钒、氧化锆、五氧化二铌和氧化锡的测定。测定范围如表 1：

表1元素的测定范围

元素	质量分数/ %	元素	质量分数/ %
CaO	0.01~5.00	SiO ₂	0.10~6.00
MgO	0.01~7.00	Cr ₂ O ₃	0.01~2.00
MnO	0.01~5.00	V ₂ O ₅	0.01~1.50
P ₂ O ₅	0.01~1.00	ZrO ₂	0.01~5.00
Fe	0.10~10.00	Nb ₂ O ₅	0.01~1.50
Al ₂ O ₃	0.10~5.00	SnO ₂	0.01~1.50

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

3 术语和定义

GB/T 17433 界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

试料加入硝酸、盐酸、氢氟酸，用微波进行消解。稀释至一定体积后，用电感耦合等离子体发射光谱仪，于推荐的分析线波长处测量 Ca、Mg、Mn、P、Fe、Al、Si、Cr、V、Zr、Nb、Sn 等元素的发射强度，按工作曲线法计算试样中氧化钙、氧化镁、一氧化锰、五氧化二磷、铁、三氧化二铝、二氧化硅、

三氧化二铬、五氧化二钒、氧化锆、五氧化二铌和氧化锡的含量。

5 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2 盐酸 ($\rho=1.19\text{ g/mL}$)。

5.3 硝酸 ($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。

5.4 氢氟酸 ($\rho=1.13\text{ g/mL}$)。

5.5 硝酸 (1+1)。

5.6 盐酸 (1+1)。

5.7 钙标准贮存溶液:称取 0.2497 g 碳酸钙(优级纯,预先在 105°C 烘 1 h 后冷却至室温。)置于 300 mL 烧杯中,加水 20 mL,滴加盐酸(5.2)至完全溶解,再过量 10 mL,煮沸除去 CO_2 ,冷却后移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 钙。

5.8 镁标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属镁($w_{\text{Mg}}\geq 99.99\%$)于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 盐酸(5.6),加热溶解,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 镁。

5.9 锰标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属锰($w_{\text{Mn}}\geq 99.99\%$)于 500 mL 烧杯中,加入 100 mL 硝酸(5.5),低温加热溶解,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(5.3)用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 锰。

5.10 铁标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属铁($w_{\text{Fe}}\geq 99.99\%$)于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 盐酸(5.2),加热溶解,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铁。

5.11 铝标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属铝($w_{\text{Al}}\geq 99.99\%$)于 150 mL 烧杯中,加入 100 mL 盐酸(5.6),低温加热溶解,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 1.0 mg 铝。

5.12 磷标准贮存溶液:称取 0.4394 g 预先在 $105^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h 并置于干燥器中冷至室温的优级纯磷酸二氢钾,置于 200 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.10 mg 磷。

5.13 铬标准贮存溶液:称取 1.000 g 金属铬($w_{\text{Cr}}\geq 99.99\%$)于 500 mL 烧杯中,加入 50 mL 盐酸(5.6),加热溶解,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0mg 铬。

5.14 钒标准贮存溶液称取 1.7852 g 预先在 105°C 烘干的五氧化二钒($w_{\text{V}_2\text{O}_5}\geq 99.99\%$)于 500 mL 烧杯中,加入 150 mL 盐酸(5.2)低温(不高于 75°C)加热溶解,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钒。

5.15 硅标准贮存溶液:称取 2.1394 g 预先在 1000°C 灼烧 1 h 并置于干燥器中冷却至室温的二氧化硅($w_{\text{SiO}_2}\geq 99.99\%$)和 5.00 g 无水碳酸钠($w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}\geq 99.995\%$),置于铂坩埚中混匀, 1000°C 加热至完全熔融,冷却,溶于水,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,立即移入干燥的塑料瓶中。此溶液 1 ml 含 1.0 mg 硅。

5.16 铌标准贮存溶液:称取 1.0000 g 金属铌($w_{\text{Nb}}\geq 99.99\%$)于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 氢氟酸(5.4),滴加 10 mL 硝酸(5.5),低温缓慢加热溶解至清亮,冷却,移入 1000 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0mg 铌。

5.17 锆标准贮存溶液:称取 3.5326 g 氯化氧化锆($w_{\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}}\geq 99.99\%$)于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 水搅拌至溶解,移入 1000 mL 容量瓶中,补加 50 mL 盐酸(5.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1

mL 含 1.0mg 铅。

5.18 锡标准贮存溶液: 称取 1.0000 g 金属锡($w_{Sn} \geq 99.99\%$)于 200 mL 烧杯中, 加入 200mL 盐酸(5.2), 加热溶解, 冷却, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 锡。

注: 上述 5.7~5.18 标准贮存溶液也可以采用能够量值溯源的有证标准溶液, 根据需求稀释贮存溶液。

5.19 二氧化钛: $w_{TiO_2} \geq 99.99\%$ 。

5.20 氩气: 体积分数不小于 99.99%。

6 仪器设备

6.1 微波消解仪

微波消解仪的要求: 高温高压, 压力小于 4 MP 不自动排压。

6.2 电感耦合等离子发射光谱仪

——仪器的实际分辨率: 200 nm 处光谱分辨率应小于 0.007 nm。

——仪器的短期稳定性: 测量 10 次最高浓度的标准溶液的净光强, 计算其标准偏差, 其相对标准偏差应小于 1%。

——配有耐氢氟酸进样系统。

——以氩气为载气。

——元素推荐分析谱线见表 2。

表 2 推荐分析线

测定元素	波长/nm	测定元素	波长/nm
Ca	317.933/393.366	Cr	283.563/267.716
Mg	280.271/279.553	Al	396.153/394.398
Mn	257.610/259.372	Si	251.611/288.158
V	309.310/290.880	Zr	354.262/343.823
P	214.914/178.217	Nb	269.710/309.418
Fe	238.204/259.939	Sn	242.170/189.927

7 样品

7.1 样品粒度应不大于 90 μm 。

7.2 样品需预先在 105 $^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h, 置于干燥器中冷至室温。

8 试验步骤

8.1 试料

称取 0.1 g 试样, 精确至 0.0001 g。

8.2 平行试验

平行做两份试验, 取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 分析试液的制备

将试料(8.1)置于微波消解罐中,加入2ml盐酸(5.2)、4ml硝酸(5.3)、5ml氢氟酸(5.4),轻轻摇动消解罐,使试剂于试料充分混合,在设定程序下进行消解(表3),待试料完全消解澄清透明后,温度降低到低于60℃时再将消解罐从仪器中取出。将试液移入100ml塑料容量瓶中,用水稀释定容至刻度,混匀。

表3 微波消解的工作条件

步骤	金红石			高钛渣			功率 W
	爬升时间 min	保持时间 min	温度 ℃	爬升时间 min	保持时间 min	温度 ℃	
1	10	3	150	10	3	150	1600
2	5	2	180	5	2	180	
3	5	3	210	5	35	200	
4	5	45	225	—	—	—	

8.5 工作曲线的绘制

称取6份0.1000g二氧化钛(5.19),按8.4进行消解,消解完成后,移入一组100mL容量瓶中,按照表4浓度加入钙标准贮存溶液(5.7)、镁标准贮存溶液(5.8)、锰标准贮存溶液(5.9)、铁标准贮存溶液(5.10)、铝标准贮存溶液(5.11)、磷标准贮存溶液(5.12)、铬标准贮存溶液(5.13)、钒标准贮存溶液(5.14)、硅标准贮存溶液(5.15)、铌标准贮存溶液(5.16)、锆标准贮存溶液(5.17)、锡标准贮存溶液(5.18),用水稀释至刻度,混匀。

表4 标准系列溶液浓度

元素	系列标准工作溶液浓度						
	标准溶液1 μg/mL	标准溶液2 μg/mL	标准溶液3 μg/mL	标准溶液4 μg/mL	标准溶液5 μg/mL	标准溶液6 μg/mL	标准溶液7 μg/mL
Al	0	0.5	5	10	15	20	30
Ca	0	0.1	1	5	10	20	40
Cr	0	0.1	1	5	10	15	/
Fe	0	1	10	20	30	60	100
Mg	0	0.1	1	5	10	20	30
Mn	0	0.1	1	5	10	20	40
Nb	0	0.1	1	5	8	12	/
P	0	0.05	0.5	1	3	5	/
Si	0	0.5	2	5	10	15	25
Sn	0	0.1	1	5	8	12	/
V	0	0.1	1	5	8	10	/
Zr	0	0.1	1	5	10	20	40

8.6 测定

用电感耦合等离子发射光谱仪，待仪器优化后，按推荐的分析线，测量各元素标准系列溶液（8.5）的光谱强度，当工作曲线相关系数大于或等于 0.999 时，进行试料溶液（8.4）的测定，检查各测定元素谱线的背景并在适当的位置进行背景校正，由计算机自动给出各测定元素的质量浓度，乘以对应的换算系数，即得氧化物的量。

9 试验数据处理

杂质成分的含量以其质量分数 w_x 表示，按公式(1)计算：

$$w_x = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m} \times 10^{-6} \times f \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ρ —— 试液中元素的质量浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；
- ρ_0 —— 空白溶液的质量浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；
- V —— 试液的体积，单位为毫升 (mL)；
- m —— 试料的质量，单位为克 (g)；
- f —— 元素对应的换算系数（表 5）。

当测定结果小于 0.10% 时，结果保留两位有效数字；当测定结果不小于 0.10% 时，保留至小数点后两位。数字修约按 GB/T 8170 的规定进行。

表 5 元素对应的换算系数表 (f)

元素	换算系数	元素	换算系数
Ca→CaO	1.3992	Si→SiO ₂	2.14
Mg→MgO	1.6582	P→P ₂ O ₅	2.2913
Mn→MnO	1.2913	Al→Al ₂ O ₃	1.8894
Cr→Cr ₂ O ₃	1.4615	V→V ₂ O ₅	1.7852
Zr→ZrO ₂	1.3508	Nb→Nb ₂ O ₅	1.4305
Sn→SnO ₂	1.2696	/	/

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果差的绝对值不超过重复性限 (r)，超过重复性限 (r) 的情况不超过 5%。重复性限 (r) 按表 6 数据采用线性内插法求得。

表 6 重复性限

测定元素	质量分数 $w/\%$	重复性限 (r) /%	测定元素	质量分数 $w/\%$	重复性限 (r) /%
MnO	0.015	0.002	SiO ₂	0.88	0.047
	0.11	0.009		1.84	0.066
	1.67	0.074		2.26	0.18
	2.47	0.11		5.36	0.23

	4.54	0.20		/	/
P ₂ O ₅	0.001	0.001	Cr ₂ O ₃	0.033	0.003
	0.056	0.005		0.22	0.020
	0.11	0.010		0.92	0.055
	0.98	0.096		1.71	0.14
ZrO ₂	0.061	0.005	Al ₂ O ₃	0.31	0.026
	0.97	0.073		1.18	0.057
	2.62	0.14		2.58	0.14
	4.65	0.17		4.46	0.19
MgO	0.042	0.004	SnO ₂	0.005	0.001
	0.082	0.007		0.057	0.005
	0.92	0.050		0.13	0.011
	3.29	0.17		0.69	0.046
	6.67	0.33		1.33	0.072
V ₂ O ₅	0.23	0.021	Nb ₂ O ₅	0.021	0.003
	0.52	0.028		0.42	0.029
	1.41	0.11		1.36	0.14
CaO	0.037	0.003	Fe	0.25	0.024
	0.17	0.014		1.49	0.055
	1.80	0.10		2.80	0.13
	2.84	0.20		7.89	0.26
	4.24	0.23		9.45	0.32

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过5%,再现性限(R)按表7数据采用线性内插法或外延法求得。

表7 再现性限

测定元素	质量分数/%	再现性限(R)/%	测定元素	质量分数/%	再现性限(R)/%
MnO	0.015	0.004	SiO ₂	0.88	0.083
	0.11	0.014		1.84	0.19
	1.67	0.11		2.26	0.28
	2.47	0.26		5.36	0.35
	4.54	0.29		/	/
P ₂ O ₅	0.001	0.001	Cr ₂ O ₃	0.033	0.004
	0.056	0.007		0.22	0.038
	0.11	0.014		0.92	0.086
	0.98	0.10		1.71	0.19
ZrO ₂	0.061	0.007	Al ₂ O ₃	0.31	0.043
	0.97	0.097		1.18	0.099
	2.62	0.22		2.58	0.16

	4.65	0.31		4.46	0.19
MgO	0.042	0.006	SnO ₂	0.005	0.001
	0.082	0.012		0.057	0.009
	0.92	0.10		0.13	0.017
	3.29	0.29		0.69	0.066
	6.67	0.41		1.33	0.078
V ₂ O ₅	0.23	0.033	Nb ₂ O ₅	0.021	0.005
	0.52	0.043		0.42	0.071
	1.41	0.15		1.36	0.15
CaO	0.037	0.015	Fe	0.25	0.025
	0.17	0.019		1.49	0.099
	1.80	0.19		2.80	0.16
	2.84	0.21		7.89	0.41
	4.24	0.25		9.45	0.48

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面内容：

- 试样；
- 所使用的标准（包括发布和出版年号）；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 测定中观察到的异常现象；
- 试验日期。

12 质量保证与控制

定期用自制的控制标样（如有国家级或行业级标样时，应首先使用）校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误，重新进行校核。