



中华人民共和国国家标准

GB/T 3286.10—2020

石灰石及白云石化学分析方法 第 10 部分：二氧化钛含量的测定 二安替吡啉甲烷分光光度法

Methods for chemical analysis of limestone and dolomite—
Part 10: Determination of titanium dioxide content—
Dianthipyrylmethane spectrophotometric method

2020-04-28 发布

2020-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 3286《石灰石及白云石化学分析方法》共分为 10 个部分：

- 第 1 部分：氧化钙和氧化镁含量的测定 络合滴定法和火焰原子吸收光谱法；
- 第 2 部分：二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和高氯酸脱水重量法；
- 第 3 部分：氧化铝含量的测定 铬天青 S 分光光度法和络合滴定法；
- 第 4 部分：氧化铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法和火焰原子吸收光谱法；
- 第 5 部分：氧化锰含量的测定 高碘酸盐氧化分光光度法；
- 第 6 部分：磷含量的测定 磷钼蓝分光光度法；
- 第 7 部分：硫含量的测定 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法、高频燃烧红外吸收法和硫酸钡重量法；
- 第 8 部分：灼烧减量的测定 重量法；
- 第 9 部分：二氧化碳含量的测定 烧碱石棉吸收重量法；
- 第 10 部分：二氧化钛含量的测定 二安替吡啉甲烷分光光度法。

本部分为 GB/T 3286 的第 10 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢标准化技术委员会(SAC/TC 183)归口。

本部分起草单位：鞍钢股份有限公司、山西太钢不锈钢股份有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人：邓军华、于媛君、亢德华、李化、王珺、张道光、王晓远、刘伟、王海丹、唐艳秀、乌静、徐永林、王一凌、刘冬杰。



石灰石及白云石化学分析方法

第 10 部分：二氧化钛含量的测定

二安替吡啉甲烷分光光度法

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作实践经验。本部分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

GB/T 3286 的本部分规定了用二安替吡啉甲烷分光光度法测定二氧化钛含量的方法。

本部分适用于石灰石、白云石中二氧化钛含量(以 TiO_2 量计)的测定，也适用于冶金石灰中二氧化钛含量的测定。测定范围(质量分数)：二氧化钛含量 0.005 0%~0.30%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 2007.2 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 7729 冶金产品化学分析 分光光度法通则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 12806—2011 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807—1991 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808—2015 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融，稀盐酸浸取。分取部分试液，在盐酸介质中，用抗坏血酸还原铁，钛离子与二安替吡啉甲烷生成黄色络合物，于分光光度计 385 nm 波长处测量吸光度，计算二氧化钛的质量分数。

4 试剂

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

4.1 水，GB/T 6682，三级及以上或其纯度相当的水。

4.2 混合熔剂：2 份无水碳酸钠和 1 份硼酸研细混匀，用磨口瓶贮存备用。

4.3 焦硫酸钾。

4.4 盐酸， $\rho \approx 1.19 \text{ g/mL}$ 。

- 4.5 硫酸, $\rho \approx 1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 4.6 盐酸, 1+3。
- 4.7 硫酸, 1+9。
- 4.8 硫酸, 5+95。
- 4.9 抗坏血酸溶液, 20 g/L, 用时配制。
- 4.10 二安替吡啉甲烷溶液, 50 g/L, 用盐酸(1+11)配制。
- 4.11 二氧化钛储备液, 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

称取 0.100 0 g 预先在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的二氧化钛(99.99%), 置于铂坩埚中, 加入 6 g~8 g 焦硫酸钾(4.3)置于高温炉中, 升温于 750 $^{\circ}\text{C}$ 经 10 min~20 min 熔融完全后取出, 冷却后将熔融物随坩埚一起移入 250 mL 烧杯中, 加入 60 mL 硫酸(4.7), 加热使熔融物溶解, 将坩埚用硫酸(4.8)洗净, 取出。溶液冷至室温后移入 1 000 mL 容量瓶中, 用硫酸(4.8)稀释至刻度, 混匀。

- 4.12 二氧化钛标准溶液, 10 $\mu\text{g/mL}$ 。

移取 50 mL 二氧化钛标准溶液(4.11)于 500 mL 容量瓶中, 用硫酸(4.8)稀释至刻度, 混匀。

5 仪器

- 5.1 单标线容量瓶、分度吸量管和单标线吸量管应分别符合 GB/T 12806—2011 中准确度等级 A 级、GB/T 12807—1991 中准确度等级 A 级和 GB/T 12808—2015 中准确度等级 A 级的规定。
- 5.2 铂坩埚, 容积 $\geq 30 \text{ mL}$ 。
- 5.3 高温炉, 温度适用于 100 $^{\circ}\text{C}$ ~1 100 $^{\circ}\text{C}$, 控温精度为 $\pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.4 分光光度计, 符合 GB/T 7729 的规定, 180 nm \leq 波长 \leq 1 000 nm, 吸光度 $A_{\text{max}} \geq 1.000$ 。

6 制样

- 6.1 按照 GB/T 2007.2 的规定制备试样。
- 6.2 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。
- 6.3 石灰石、白云石试样分析前在 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h, 置于干燥器中冷却至室温。
- 6.4 冶金石灰试样的制备应迅速进行, 制成后试样立即置于磨口瓶或塑料袋中密封, 于干燥器中保存, 分析前试样不进行干燥, 应当天进行称取试样。

7 分析步骤

7.1 测定次数

对同一试样, 至少独立测定 2 次。



7.2 试料量

按表 1 称取试料量, 精确至 0.000 1 g, 对冶金石灰, 应快速称取试料。

表 1 试料量及分取量

二氧化钛含量(质量分数)/%	试料量/g	分取量/mL	比色皿/cm	校准曲线
0.005 0~0.040	0.50	25.00	3	见 7.7.1
>0.040~0.30	0.20	10.00	3	见 7.7.2

7.3 空白试验

随同试料做空白试验,所用试剂须取自同一试剂瓶。

7.4 试料分解和试液制备

试料(7.2)放入铂坩埚(5.2)中,加入 3 g 混合熔剂(4.2)混匀,再覆盖 1 g~2 g,将铂坩埚置于炉温低于 300 ℃ 的高温炉(5.3)中,盖上铂盖(留一缝隙),逐渐升温至 950 ℃~1 000 ℃ 熔融 10 min 取出,转动铂坩埚,使熔融物附着于坩埚壁上,冷却。用水冲洗坩埚外壁,将铂坩埚和盖置于 250 mL 烧杯中,加 60 mL 盐酸(4.6),盖上玻璃表面皿,低温加热浸出熔块,用水洗净玻璃表面皿、铂坩埚和盖。低温加热至溶液清亮,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,混匀。

注:如果试液出现硅酸沉淀,可用快速滤纸干过滤后进行显色操作。

7.5 显色

按表 1 分取试液于 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 抗坏血酸溶液(4.9),混匀,放置 3 min~5 min,加 5 mL 盐酸(4.4)混匀,加 5 mL 二安替吡啉甲烷溶液(4.10),用水稀释至刻度,混匀。室温不低于 20 ℃ 时放置 20 min,室温低于 20 ℃ 时放置 40 min~60 min。

7.6 测量

将显色液移入 3 cm 比色皿中,以空白溶液显色液为参比,于分光光度计 385 nm 波长处测量吸光度,在校准曲线上计算试液中二氧化钛的质量。

7.7 校准曲线的绘制

7.7.1 移取 25.00 mL 空白溶液(7.3)到一组 50 mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL 和 7.00 mL 二氧化钛标准溶液(4.12),以下按 7.5~7.6 进行显色和测量操作,测量吸光度,以吸光度为横坐标、二氧化钛的质量为纵坐标绘制校准曲线。

7.7.2 移取 10.00 mL 空白溶液(7.3)到一组 50 mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL 和 7.00 mL 二氧化钛标准溶液(4.12),以下按 7.5~7.6 进行显色和测量操作,测量吸光度,以吸光度为横坐标、二氧化钛的质量为纵坐标绘制校准曲线。

8 分析结果计算及其表示

8.1 分析结果的计算

二氧化钛的含量以质量分数 w_{TiO_2} 计,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w_{\text{TiO}_2} = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 ——由校准曲线求得分取试料溶液中二氧化钛量的质量，单位为微克(μg)；

m ——试料的质量(见表 1)，单位为克(g)；

V_1 ——分取试料溶液体积(见表 1)，单位为毫升(mL)；

V ——试样溶液总体积(7.4)，单位为毫升(mL)。

8.2 分析结果的确定和表示

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值如不大于重复性限 r 值，则取其算术平均值作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大于 r 值，则按附录 A 的规定追加测量次数并确定分析结果。

分析结果按 GB/T 8170 中四舍六入五单双的规则进行修约，数值保留小数点后二位有效数字。

9 精密度

精密度数据是在 2018 年由 9 个实验室对二氧化钛含量的 7 个不同水平试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的二氧化钛含量在重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析，统计结果表明二氧化钛质量分数与其重复性限 r 和再现性限 R 间呈对数关系，函数关系式计算结果汇总于表 2。精密度试验的原始数据参见附录 B，精密度数据图示参见附录 C。

表 2 精密度

二氧化钛含量 m (质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
0.005 0~0.30	$\lg r = 0.801\ 0 \lg m - 1.468\ 3$	$\lg R = 0.849\ 2 \lg m - 1.189\ 7$

在重复性条件下，获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于重复性限 r ，出现大于重复性限 r 的概率不大于 5%。

在再现性条件下，获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于再现性限 R ，出现大于再现性限 R 的概率不大于 5%。对冶金石灰试样，不做实验室间再现性限的要求。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- 识别样品、实验室和分析日期等资料；
- 执行标准(本部分编号)；
- 遵守本部分规定的程度；
- 分析结果及其表示；
- 测定中观察到的异常现象；
- 本部分未规定的操作，或任何可能影响结果的操作。

附录 A
(规范性附录)
试样分析结果接受程序流程图

试样分析结果接受程序应符合图 A.1 的流程规定。

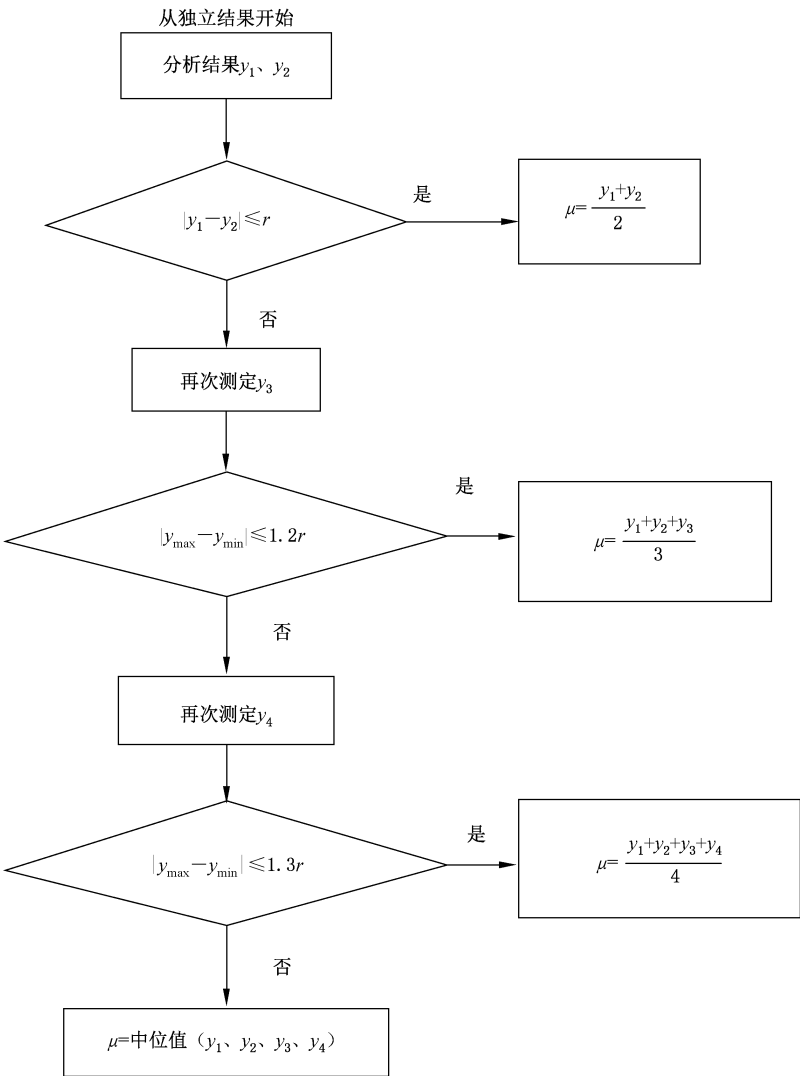


图 A.1 试样分析结果接受程序流程图

附 录 B
(资料性附录)
精密度试验原始数据

精密度数据是在 2018 年由 9 个实验室对二氧化钛含量的 7 个不同水平试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的二氧化钛含量在重复性条件下独立测定 3 次。测量的原始数据见表 B.1。

表 B.1 精密度试验原始数据

实验室	水平数						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.005 83	0.013 6	0.023 4	0.041 1	0.083 4	0.124	0.286
	0.006 00	0.015 0	0.024 3	0.043 2	0.083 2	0.118	0.294
	0.006 22	0.014 5	0.024 0	0.040 4	0.081 5	0.122	0.295
2	0.006 03	0.014 8	0.023 1	0.041 4	0.073 0	0.116	0.300
	0.006 10	0.014 7	0.022 9	0.041 8	0.073 5	0.120	0.302
	0.005 97	0.014 5	0.023 5	0.041 5	0.074 0	0.118	0.304
3	0.005 85	0.013 3	0.024 6	0.043 8	0.079 2	0.116	0.302
	0.006 16	0.013 5	0.024 8	0.043 3	0.078 5	0.122	0.294
	0.005 96	0.013 8	0.025 8	0.042 1	0.078 1	0.120	0.296
4	0.005 94	0.015 2	0.024 2	0.042 2	0.079 2	0.123	0.298
	0.006 13	0.013 9	0.024 1	0.042 1	0.076 2	0.121	0.296
	0.005 98	0.014 3	0.023 8	0.041 8	0.078 8	0.118	0.298
5	0.005 87	0.015 5	0.024 2	0.047 2	0.081 1	0.125	0.290
	0.005 50	0.015 7	0.024 1	0.044 5	0.081 9	0.125	0.290
	0.005 52	0.015 4	0.023 8	0.045 4	0.082 1	0.127	0.286
6	0.006 20	0.013 9	0.022 8	0.046 4	0.080 0	0.120	0.284
	0.006 00	0.014 2	0.024 2	0.044 8	0.077 1	0.124	0.285
	0.006 20	0.014 7	0.023	0.043 1	0.079 0	0.125	0.289
7	0.005 57	0.014 4	0.022 6	0.042 7	0.077 6	0.108	0.278
	0.005 46	0.015 1	0.023 4	0.044 8	0.076 1	0.113	0.287
	0.005 68	0.013 8	0.024 3	0.043 1	0.079 3	0.119	0.296
8	0.005 86	0.013 8	0.024 3	0.042 5	0.076 8	0.121	0.297
	0.005 81	0.014 5	0.024 5	0.042 8	0.077 5	0.118	0.294
	0.005 96	0.013 4	0.023 9	0.043 1	0.079 4	0.122	0.296
9	0.005 59	0.010 0	0.023 9	0.042 2	0.076 2	0.126	0.297
	0.005 10	0.009 6	0.025 1	0.040 9	0.073 3	0.125	0.304
	0.005 82	0.009 9	0.023 8	0.041 2	0.074 6	0.127	0.294

附 录 C
(资料性附录)
精密度数据图示

二氧化钛含量(质量分数)与重复性限(r)和再现性限(R)的对数关系见图 C.1。

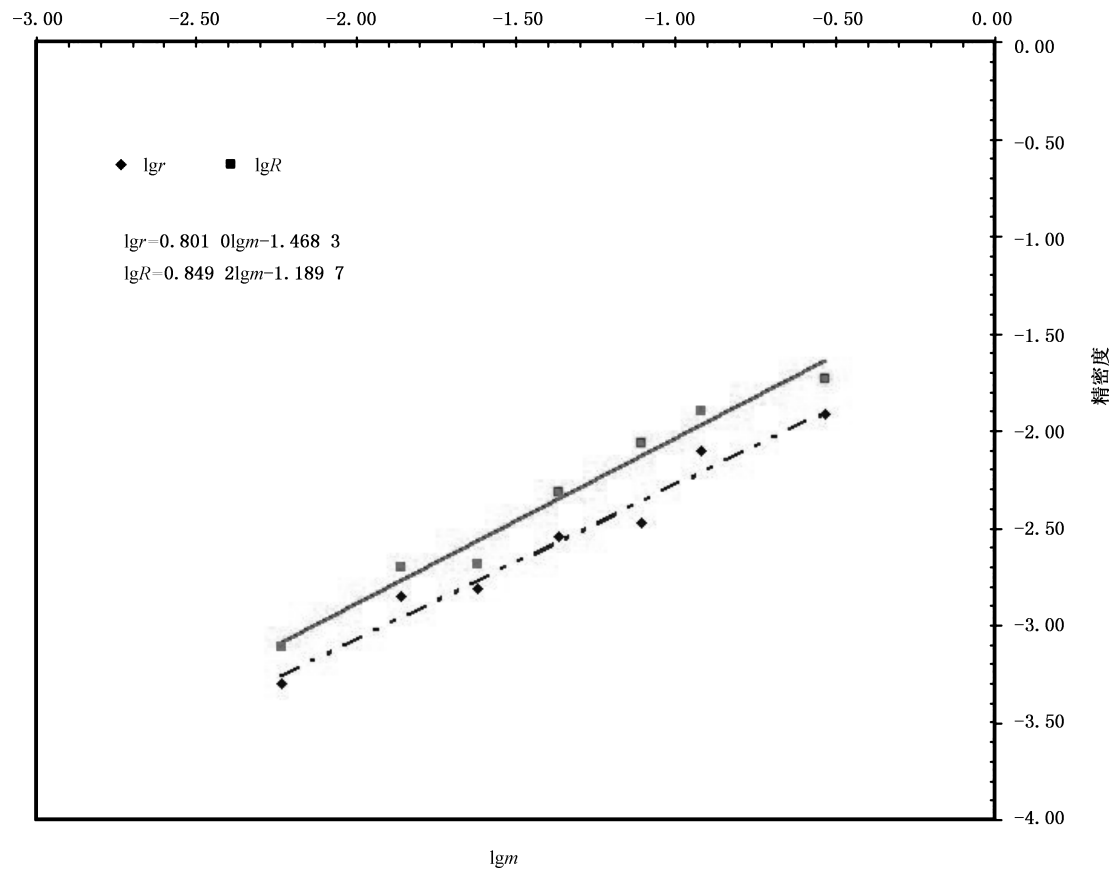


图 C.1 二氧化钛含量与重复性限(r)和再现性限(R)的对数关系图