



# 中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T 4392. 1—2014

---

## 酸溶性钛渣 低价钛氧化物含量的测定 三氯化钛滴定法

Sulphat titanium slag—Determination of lower valent titanium oxide content—  
Titanium trichloride titration

2014-05-06 发布

2014-10-01 实施

---

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前 言

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

YB/T 4392 共分为 4 个部分：

——第 1 部分：低价钛氧化物含量的测定 三氯化钛滴定法

——第 2 部分：金属铁含量的测定 重铬酸钾滴定法

——第 3 部分：粒度的测定 机械筛分法

——第 4 部分：水分含量的测定 重量法

本部分为 YB/T 4392 的第 1 部分。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国生铁及铁合金标准化技术委员会(SAC/TC318)归口。

本部分起草单位：攀钢集团有限公司、国家钒钛制品质量监督检验中心、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人：郑小敏、周礼仙、马勇、陈自斌、徐本平、叶云良、张帆。

本部分为首次发布。

## 酸溶性钛渣 低价钛氧化物含量的测定 三氯化钛滴定法

**警告:**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

本部分规定了三氯化钛滴定法测定低价钛氧化物的含量。

本部分适用于酸溶性钛渣中低价钛氧化物含量的测定,测定范围(质量分数):5.0%~45.0%。

### 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,仅所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 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 12805 实验室玻璃仪器 滴定管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

### 3 原理

试料在二氧化碳保护气氛下用盐酸、氢氟酸分解,用  $H^+$  氧化  $Ti^{2+}$  为  $Ti^{3+}$ ,再加入过量的  $Fe^{3+}$  氧化  $Ti^{3+}$  为  $Ti^{4+}$ ,用三氯化钛标准滴定溶液滴定剩余的  $Fe^{3+}$ ,根据反应消耗的  $Fe^{3+}$  量计算低价钛氧化物(以  $W_{Ti_2O_3}$  计)的量。

### 4 试剂与材料

**安全警示:**使用氢氟酸时需特别小心,最好戴医用手套,操作后必须立即洗手,以防止造成意外烧伤。

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级以上蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.1 氢氟酸, $\rho_1$  15g/mL。

4.2 盐酸,1+1。

4.3 硫酸-磷酸混合酸,150+150+700。

4.4 硼酸溶液,饱和溶液。

4.5 氯化亚锡溶液,100g/L。

将 100g 氯化亚锡结晶体( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ )溶于 200mL 的盐酸( $\rho_1$  19g/mL)中,低温加热溶解。冷却溶液,并用水稀释至 1L。该溶液应贮存在装有少量锡粒的棕色试剂瓶中。

4.6 钨酸钠溶液,250g/L。

称取 25g 钨酸钠溶于适量水中,加 5mL 磷酸( $\rho_1$  69g/mL),用水稀释至 100mL。

4.7 三氯化钛,15g/L。

用 9 体积的盐酸(4.2)稀释 1 体积的三氯化钛溶液(市售,浓度约 15%)。

4.8 重铬酸钾溶液,0.25g/L。

4.9 重铬酸钾标准滴定溶液, $c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)$ 。

按表 1 配制不同浓度的重铬酸钾标准滴定溶液,用于标定不同浓度的硫酸高铁铵标准溶液。

表 1 重铬酸钾标准滴定溶液的配制

重铬酸钾标准滴定溶液的配制 mol/L	重铬酸钾称样量 g	用于标定的硫酸高铁铵标准溶液的浓度 mol/L
0.02	0.9806	约 0.02
0.06	2.9418	约 0.06

按表 1 称取预先在  $120^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  下干燥至恒重的基准重铬酸钾溶于适量水中,再移入 1000mL 的容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀。

#### 4.10 硫酸亚铁铵溶液, 0.03mol/L。

称取 11.8g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于硫酸(5+95)中,移入 1000mL 容量瓶中,再以硫酸(5+95)稀释至刻度,摇匀。

#### 4.11 硫酸高铁铵标准溶液。

##### 4.11.1 配制

按表 2 配制不同浓度的硫酸高铁铵标准溶液,用于测定不同含量的低价钛氧化物。

表 2 硫酸高铁铵标准溶液的配制

低价钛氧化物含量/%	硫酸高铁铵标准溶液的浓度/(mol/L)	硫酸高铁铵称样量/g
5.00~20.0	约 0.02	9.63
>20.0~45.0	约 0.06	28.9

按表 2 称取硫酸高铁铵 $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ ,置于 1000mL 烧杯中,加入 500mL 水、100mL 硫酸(1+1),加热溶解,取下,滴加高锰酸钾溶液(0.1g/L)至呈现微红色,加热煮沸分解过量的高锰酸钾。冷却至室温,过滤于 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

##### 4.11.2 标定及指示剂校正

移取 25.00mL 硫酸高铁铵标准溶液(4.11.1)于 500mL 锥形瓶中,加 30mL 盐酸(4.2),加热至近沸,取下,滴加氯化亚锡溶液(4.5)至溶液为浅黄色,取下,补加水 100mL。冷却,加 15 滴钨酸钠溶液(4.6),滴加三氯化钛(4.7)至溶液呈蓝色,再滴加重铬酸钾溶液(4.8)至无色,立即加入 20mL 硫酸-磷酸混合酸(4.3),加 3 滴~5 滴二苯胺磺酸钠溶液(4.15),用重铬酸钾标准滴定溶液(4.9)滴定至溶液变为紫色为终点,记下体积  $V_1$ 。

同时标定 3 份,3 次极差不超过 0.05mL,取平均值。

空白实验:移取 5.00mL 硫酸亚铁铵溶液(4.10)于 300mL 烧杯中,加 30mL 盐酸(4.2),20mL 硫酸-磷酸混合酸(4.3),3 滴~5 滴二苯胺磺酸钠溶液(4.15),用重铬酸钾标准滴定溶液(4.9)滴定至溶液变为紫色为终点,记下所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液(4.9)的体积(记为 A),向溶液中再加入 5.00mL 硫酸亚铁铵溶液(4.10),用重铬酸钾标准滴定溶液(4.9)滴定至溶液变为紫色为终点,记下所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液(4.9)的体积(记为 B),则空白实验所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液(4.9)的体积  $V_{01} = A - B$ 。

按式(1)计算硫酸高铁铵标准溶液的浓度:

$$c = \frac{c_1 \times (V_1 - V_{01})}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$c$ ——硫酸高铁铵标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$c_1$ ——重铬酸钾标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$V_1$ ——滴定时所消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V$ ——分取硫酸高铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_{01}$ ——空白试验所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

#### 4.12 三氯化钛标准滴定溶液

##### 4.12.1 配制

按表3量取三氯化钛溶液(市售,浓度约15%)于1000mL容量瓶中,加100mL硫酸(1+1),混匀,配制成不同浓度的三氯化钛标准滴定溶液,避光保存于棕色瓶中。

表3 三氯化钛标准滴定溶液的配制

三氯化钛标准滴定溶液的浓度/(mol/L)	量取三氯化钛溶液的体积/mL	标定 $K_1$ 值时对应的硫酸高铁铵标准溶液浓度/(mol/L)
约0.02	10	约0.02
约0.06	30	约0.06

##### 4.12.2 $K_1$ 值(三氯化钛标准滴定溶液对硫酸高铁铵标准溶液的比值)的标定

按表3,移取15.00mL硫酸高铁铵标准溶液(4.11)于250mL锥形瓶中,加20mL硼酸溶液(4.4),40mL盐酸(4.2),10mL氢氟酸(4.1),用水稀释至总体积约为120mL,加10mL硫氰酸铵溶液(4.16),1mL中性红溶液(4.17),用三氯化钛标准滴定溶液(4.12.1)滴定至蓝色消失为终点,记下体积  $V_2$ 。

同时标定3份,3次极差不超过0.05mL。取平均值,同时做空白实验,记为  $V_{02}$ 。

按式(2)计算  $K_1$  值:

$$K_1 = \frac{V_3}{V_2 - V_{02}} \dots \dots \dots (2)$$

式中:

$K_1$ ——三氯化钛标准滴定溶液(4.12)对硫酸高铁铵标准溶液的比值;

$V_2$ ——滴定时所消耗三氯化钛标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_3$ ——移取硫酸高铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_{02}$ ——空白试验所消耗三氯化钛标准滴定溶液(4.12)的体积,单位为毫升(mL)。

##### 4.13 高锰酸钾溶液,20g/L。

##### 4.14 焦性没食子酸溶液,100g/L。

100g焦性没食子酸溶于1L氢氧化钾溶液(100g/L)中。

##### 4.15 二苯胺磺酸钠溶液,2g/L,储存于棕色玻璃瓶中。

##### 4.16 硫氰酸铵溶液,40g/L。

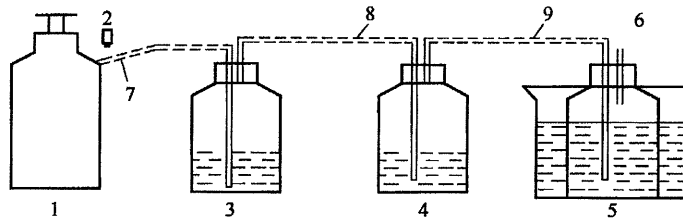
##### 4.17 中性红溶液,1g/L。

称取0.1g中性红溶于100mL乙醇中。

## 5 仪器

### 5.1 分析中所用的滴定管、吸量管应分别符合 GB/T 12805 和 GB/T 12808 要求。

## 5.2 装置图



图中:

- 1——二氧化碳气瓶( $\text{CO}_2$  纯度 $\geq 99.9\%$ );
- 2——减压表;
- 3——1号洗气瓶,内装高锰酸钾溶液(4.13);
- 4——2号洗气瓶,内装焦性没食子酸溶液(4.14);
- 5——水浴加热的塑料试样分解瓶;
- 6——胶塞孔;
- 7,8,9——连接用乳胶管。

图1 装置图

## 6 试样

所用分析试样应全部通过 0.074mm 试验筛,在  $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  下干燥 2h,于干燥器中,冷却至室温。

## 7 分析步骤

### 7.1 试料量

称取 0.20g 试样,精确至 0.1mg。

### 7.2 测定次数

同一试样,至少独立测定 2 次。

注:“独立”是指再次及后续任何一次测定结果不受前面测定结果的影响。本分析方法中,此条件意味着同一操作者在不同的时间或不同操作者进行重复测定,包括采用适当的再校准。

### 7.3 空白试验

随同试料进行空白试验,除不加硫酸高铁铵标准溶液外,其余操作相同,所用试剂必须取自同一试剂瓶。

### 7.4 测定

7.4.1 将试料(7.1)置于 150mL 干燥的塑料试样分解瓶(图 1 中 5),按图 1 连接试验装置,打开二氧化碳气瓶减压表,通二氧化碳气体 10min~15min。

注:二氧化碳气流量应稳定,以洗气瓶中能观察到明显的大气泡即可,气流量不可太大,否则,加入硫酸高铁铵时,硫酸高铁铵会被气流从胶塞孔冲出。

7.4.2 从胶塞孔加入 10mL 氢氟酸(4.1),40mL 盐酸(4.2),在沸水浴上加热分解 15min~20min,根据表 2 移取 25.00mL 硫酸高铁铵标准溶液(4.11),从试样分解瓶胶塞孔加入,用水冲洗胶塞孔,轻轻摇匀,继续水浴加热 20min~25min。

注 1:在溶解过程应每 3min~5min 摇匀一次。

注 2:氢氟酸和盐酸的加入也可打开分解瓶的胶塞迅速加入后,盖紧胶塞。

7.4.3 取下,打开胶塞,迅速转入预先加有 20mL 硼酸溶液(4.4)的 250mL 锥形瓶中,洗净胶塞和试样分解瓶,加水使体积约为 120mL,加入 10mL 硫氰酸铵溶液(4.16),1mL 中性红溶液(4.17),用三氯化钛标准滴定溶液(4.12)迅速滴定至溶液的蓝色消失为终点,消耗的三氯化钛标准滴定溶液(4.12)的体积记为  $V_4$ 。

注:三氯化钛标准溶液易被氧化,应在使用时现用现标,标定的浓度在 4h 内有效。

## 8 结果计算

### 8.1 分析结果的计算

按式(3)计算试样中低价钛氧化物(以  $Ti_2O_3$  表示)含量  $W_{Ti_2O_3}$ , 以质量分数表示:

$$W_{Ti_2O_3} = [25.00 - (V_4 + V_0) \times K_1] \times \frac{c \times 47.90}{m \times 1000} \times 100 \times 1.501 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- 25.00——加入硫酸高铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $V_4$ ——滴定试料溶液时消耗的三氯化钛标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $V_0$ ——滴定空白溶液时消耗的三氯化钛标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $K_1$ ——三氯化钛标准滴定溶液对硫酸高铁铵标准溶液的比值;
- $c$ ——硫酸高铁铵标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $m$ ——称取的试料量,单位为克(g);
- 1.501——Ti 换算为  $Ti_2O_3$  的系数为 1.501。

### 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表 4 规定的允许差,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大于表 4 规定的允许差,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 修约,修约至小数点后两位小数。

## 9 允许差

分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

表 4 允许差 %(质量分数)

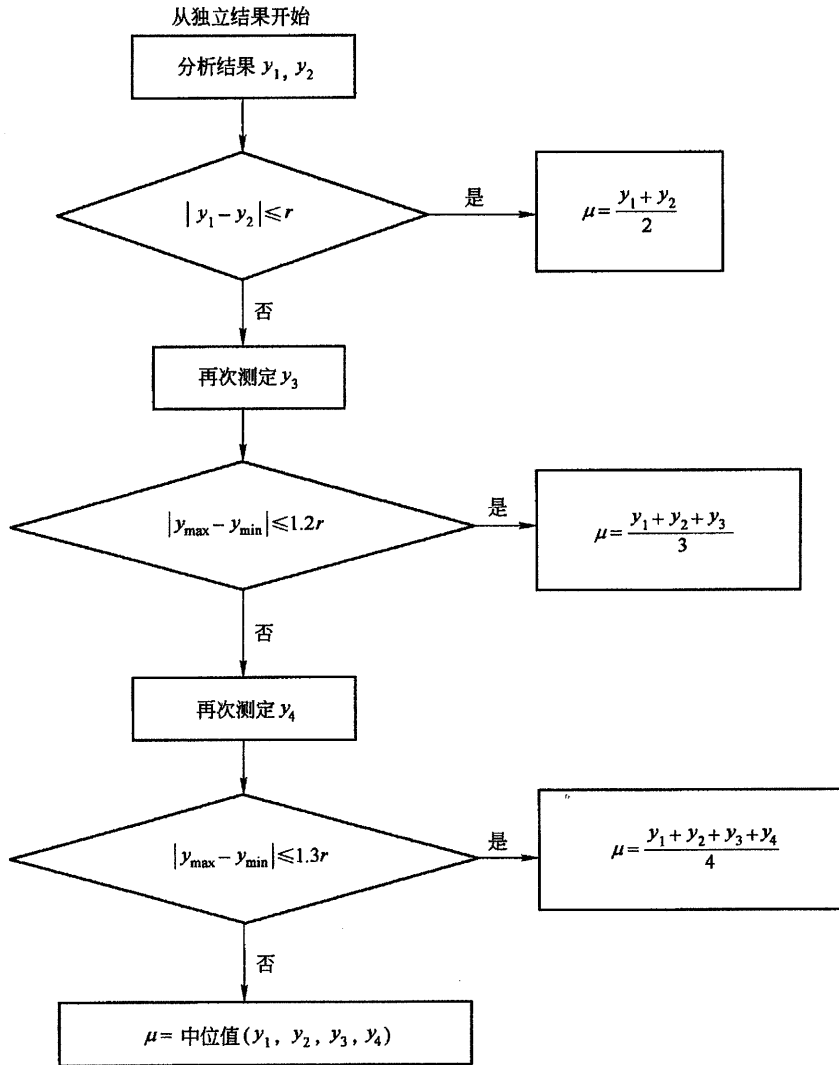
低价钛氧化物含量	允许差
5.0~10.0	0.25
>10.0~25.0	0.35
>25.0~45.0	0.50

## 10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期等资料;
- b) 遵守本标准规定的程度;
- c) 分析结果及其表示;
- d) 测定中观察到的异常现象;
- e) 对分析结果可能有影响而本部分未包括的操作,或者任选的操作。

附录 A  
(规范性附录)  
试样分析结果接受程序流程图





中华人民共和国黑色冶金  
行业标准  
酸溶性钛渣 低价钛氧化物含量的测定  
三氯化钛滴定法  
YB/T 4392.1—2014

\*

冶金工业出版社出版发行  
北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号  
邮政编码:100009  
北京七彩京通数码快印有限公司印刷  
各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 18 千字  
2014 年 9 月第一版 2014 年 9 月第一次印刷

\*

统一书号:155024·0617 定价:25.00 元