

赵昕, 严慧, 禹莲玲, 等. 过氧化钠碱熔 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铁矿中的高含量钛[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3):459 - 466.

ZHAO Xin, YAN Hui, YU Lian - ling, et al. Determination of High Content of Titanium in Ilmenite by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry with Sodium Peroxide Alkali Fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3):459 - 466.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201911020150】

# 过氧化钠碱熔 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铁矿中的高含量钛

赵昕, 严慧\*, 禹莲玲, 汤行, 柳昭

(湖南省地质测试研究院, 湖南长沙 410007)

**摘要:** 钛矿资源主要类型为钛铁矿岩矿、钛铁矿砂矿、金红石矿。钛铁矿属于难熔矿物, 一般不溶于硝酸、盐酸或王水。对于高品位钛铁矿, 即使采用盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸混合酸溶解样品, 钛元素也易水解形成难溶的偏钛酸析出, 常给分析带来很大困难。容量法和分光光度法等传统方法测定钛存在操作流程长、步骤多、效率低等不足。因此, 选择合适前处理方法的同时将大型仪器分析方法结合起来, 有利于提高钛铁矿分析的准确度和测试效率。本文建立了以 2.0g 过氧化钠为熔剂, 使用刚玉坩埚在 700℃ 熔融样品 15min, 热水浸取后盐酸酸化, 用电感耦合等离子体发射光谱(ICP - OES)测定钛铁矿中的高含量钛元素的方法。实验中采用全程空白试液稀释定容标准溶液消除了钠基体影响, 通过优化熔融温度和时间使样品分解完全, 考察了过氧化钠用量来降低待测溶液中盐分以保证测定的稳定性, 通过选择合适的分析谱线并采用背景扣除法消除光谱干扰。本方法检出限为 0.0035%, 测试范围为 0.0066% ~ 62.50% (均以 TiO<sub>2</sub> 含量计); 经钛铁矿国家标准物质(GBW07839、GBW07841)验证, 相对标准偏差(RSD, n = 12)为 1.1% ~ 2.1%, 相对误差为 -1.69% ~ 1.11%。本方法应用于实际样品分析, 相对标准偏差(RSD, n = 12)均小于 4%, TiO<sub>2</sub> 分析结果与国家标准方法(硫酸铁铵容量法)一致。本方法有效解决了钛铁矿分解不完全及高含量的钛易水解的问题, 实现 ICP - OES 对不同类型钛铁矿样品中钛元素的定量分析。

**关键词:** 钛铁矿; 钛; 刚玉坩埚; 过氧化钠碱熔; 电感耦合等离子体发射光谱法

**要点:**

- (1) 对比了王水、四酸、碱熔法对钛测定的影响, 选取过氧化钠碱熔, 水浸 - 盐酸酸化体系。
- (2) 考察了过氧化钠用量来降低待测溶液中盐分, 采用全程空白试液稀释定容标准溶液消除钠基体影响。
- (3) 该方法熔矿完全, 分析速度快, ICP - OES 线性范围宽。

**中图分类号:** P578.44; O657.31      **文献标识码:** B

钛是典型的造岩元素, 常以氧化物矿物的形式存在, 占地壳质量的 0.7%, 在所有元素中列居第 9 位, 已广泛应用于医疗、石化、航空、电力、环保等领域, 是现代工业和尖端科技不可或缺的金属原料<sup>[1-2]</sup>。我国钛资源丰度高、分布广, 总储

量中钛铁矿占比为 98%, 金红石占比为 2%。在钛铁矿型钛资源中, 原生矿占 97%, 砂矿占 3%, 其中原生矿主要分布于四川、河北、山西、陕西等地, 平均品位为 5% ~ 8%, 且伴生钒、钴、镓、磷等有用矿产; 砂矿主要分布于云南、海南、广西和广东等地, 品位

收稿日期: 2019 - 11 - 02; 修回日期: 2020 - 02 - 23; 接受日期: 2020 - 04 - 16

基金项目: 中央引导地方科技发展专项资金项目“湖南省地质测试研究院大型仪器科研购置”(2018KT5001); 湖南省地质矿产勘查开发局科研基金项目(201808)

作者简介: 赵昕, 硕士, 工程师, 主要从事岩矿测试分析。E-mail: 365827149@qq.com。

通讯作者: 严慧, 硕士, 高级工程师, 主要从事地质实验测试技术方面的应用及研究。E-mail: 223305564@qq.com。

较低,大部分砂矿中的  $\text{TiO}_2$  含量在 48% ~ 52%,目前只在广西部分地区探明有  $\text{TiO}_2$  含量在 54% ~ 60% 的高品位优质钛铁矿<sup>[3]</sup>。开发一种快速、准确测定钛铁矿中钛含量(本文均以  $\text{TiO}_2$  含量计)的方法有利于确定矿石品位、矿床储量及钛矿产资源的充分利用。

目前钛元素的分析方法包括容量法、分光光度法和 X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)<sup>[4]</sup>。容量法和分光光度法是传统的分析方法,虽所需设备简单、准确度高,但操作步骤较为繁琐、分析周期长<sup>[5-8]</sup>。Duchesne 等<sup>[9]</sup>、卜兆杰等<sup>[10]</sup>采用 X 射线荧光光谱法分析钛铁矿中的主微量元素,该方法具有快速简便、多元素同时测定等优点,但基体效应明显,过于依赖配套标样。ICP-OES 的线性范围广、精密度好、灵敏度高、分析速度快,且具有多元素同时分析的能力。Morgan 等<sup>[11]</sup>研究表明 ICP-OES 法能够替代紫外分光光度法测定肉鸡饲料和胃肠消化液样品中标记物  $\text{TiO}_2$  的浓度,并认为该法同样适用于矿物中  $\text{TiO}_2$  的快速定量分析。采用 ICP-OES 法测定钛铁矿中的钛元素<sup>[12-19]</sup>,样品前处理是影响结果准确度的重要因素。沈春春<sup>[12]</sup>、赵伟等<sup>[13]</sup>均采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸(四酸法)溶解钛铁矿样品,该方法适用于大批量样品的测定,但在溶样过程中用酸量多且只能满足较低含量钛铁矿( $\text{TiO}_2$  含量 < 20%)的分析;巨力佩等<sup>[14]</sup>采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸(五酸法)消解样品,该方法操作简单,能准确测定地质样品(钛铁矿)中的钛元素( $\text{TiO}_2$  含量 < 10%),但在溶矿过程中使用了黏度大、沸点高的硫酸,溶样时间较长且不利于溶液雾化;陈玉秀等<sup>[15]</sup>采用无水碳酸钠和四硼酸钠(质量比为 2:1)混合熔剂熔融钒钛铁精矿、盐酸浸取的方法,该方法的熔样时间短、处理效率高,但因使用铂金坩埚,溶样分析成本高,不适用于大批量样品的分析检测。

过氧化钠作为一种有效的碱性熔剂<sup>[20-25]</sup>,具有能使样品消解完全、耗时短等优点,已被广泛应用于各类矿石样品的分解。本文在已有研究的基础上,比较了王水溶解、盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸酸溶、过氧化钠碱熔三种处理方法对钛铁矿样品中钛元素测定的影响,确定了使用过氧化钠碱熔法处理样品,以 ICP-OES 为检测手段测定钛铁矿中高含量钛元素( $\text{TiO}_2$  含量 > 20%)的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

ICAP6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Scientific 公司),高纯氩气(纯度  $\geq 99.99\%$ ),耐高盐雾化器。仪器工作参数为:射频功率 1200W;冷却气(Ar)流量 15.0L/min;辅助气(Ar)流量 0.5L/min;载气(Ar)流量 0.60L/min;蠕动泵泵速 50r/min;进样时间 20s;积分时间:长波 5s,短波 15s。

BSA224S 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

钛元素标准储备溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

钛元素标准工作溶液:吸取钛元素标准储备溶液 0、0.025、0.1、0.5、2.5、5mL,用全程样品空白溶液稀释定容至 50mL,配制成浓度梯度为 0、0.5、2、10、50、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准工作溶液系列。

盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸等试剂均为优级纯(国药集团化学试剂有限公司)。

过氧化钠:分析纯(天津大沽化工股份有限公司)。王水(50%):现配现用。

水为 GB/T 6682 规定的一级纯水。

### 1.2 样品及处理方法

钛铁矿国家一级标准物质:现有的钛铁矿国家一级标准物质中  $\text{TiO}_2$  含量最低为 GBW07839( $\text{TiO}_2$  认定值  $2.95\% \pm 0.12\%$ ),最高为 GBW07841( $\text{TiO}_2$  认定值  $19.83\% \pm 0.36\%$ ),因此选择这两个标准物质作为实验方法研究。GBW07839、GBW07841 均为山东省地质科学实验研究院研制。

钛铁矿实际样品:钛资源在全球分布不均,主要分布在澳大利亚、南非、中国、加拿大和印度等国家<sup>[2]</sup>。我国的钛资源现居世界之首,其分布于 20 余个省区,主要产地为四川、河南、河北、山西、山东、陕西等省<sup>[3]</sup>。因此本实验选取了河南、四川以及南非的莫桑比克地区的实际样品进行分析研究。这些实际样品由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所提供,样品编号为 Ti-1、Ti-2、Ti-3、Ti-4,其中 Ti-1、Ti-2 样品采自河南,Ti-3 样品采自四川,Ti-4 样品采自莫桑比克。

#### 1.2.1 王水溶解法

准确称取 0.1g(精确至 0.1mg)样品于 100mL 玻璃烧杯中,用纯水润湿样品后,再加入 20mL 王水,盖上表面皿,将烧杯放置在 150 $^{\circ}\text{C}$  电热板上加热

分解,蒸至湿盐状,取下加入 50% 盐酸 10mL,微热溶解盐类,稍冷,再将溶液转移至 50mL 玻璃比色管中,定容,摇匀,待测。

### 1.2.2 四酸酸溶法

准确称取 0.1g(精确至 0.1mg)样品于 50mL 聚四氟乙烯坩埚中,用纯水润湿样品后,往坩埚中加入盐酸 2.5mL、硝酸 2.5mL、氢氟酸 5mL 和高氯酸 1mL,置于 200℃ 带孔电热板上加热分解至白烟冒尽,加入 10mL 50% 王水提取,取下坩埚冷却,将溶液转移至 50mL 玻璃比色管中,定容,摇匀,待测。

### 1.2.3 过氧化钠碱熔法

准确称取 0.2g(精确至 0.1mg)样品于 30mL 刚玉坩埚<sup>[25]</sup>中,加入 1.5g 过氧化钠,用玻璃棒搅拌均匀后,将 0.5g 过氧化钠均匀覆盖在表面。将坩埚放入 700℃ 的马弗炉内,熔融 15min,样品呈通透流体状,立即取出。待坩埚稍冷,将坩埚放入预先装有 100mL 热水的烧杯中,取 30mL 盐酸,先用少许盐酸淋洗坩埚,再将剩余盐酸全部加入烧杯中,待熔融物完全溶解后,用纯水将坩埚洗干净,将烧杯中溶液转移至 250mL 容量瓶中,用 10% 盐酸定容,摇匀,静置。再准确移取 5mL 上述溶液于 25mL 玻璃比色管中,用 10% 盐酸定容,摇匀,待测。

不称取样品,按照与样品制备相同的步骤进行空白样品的制备。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品处理方法的选择

称取钛铁矿国家一级标准物质 GBW07839 和 GBW07841 分别按照王水溶解法(1.2.1 节)、四酸酸溶法(1.2.2 节)、过氧化钠碱熔法(1.2.3 节)三种处理方法进行样品消解实验。ICP-OES 分析钛含量测定结果列于表 1。采用王水、四酸两种处理方法, TiO<sub>2</sub> 的测定结果偏低;采用过氧化钠碱熔法熔样, TiO<sub>2</sub> 的测定结果准确。究其原因,本文认为王水无法将样品的二氧化硅晶格完全打开而造成样品分解不完全,导致钛元素不能完全进入溶液而使测定结果偏低;四酸酸溶法复溶样品时易形成偏钛酸沉

表 1 王水、四酸、碱熔法处理样品 TiO<sub>2</sub> 测定结果

Table 1 Analytical results of TiO<sub>2</sub> in samples dissolved with aqua regia, four acids and alkali fusion methods

标准物质 编号	TiO <sub>2</sub> 测定值(%)			三种溶解方法 TiO <sub>2</sub> 测定值与认定值的相对误差(%)		
	认定值	王水	四酸	王水	四酸	碱熔
GBW07839	2.95 ± 0.12	2.63	2.77	-10.85	-6.10	0.68
GBW07841	19.83 ± 0.36	17.21	18.25	-13.21	-7.97	0.71

淀析出,用浓王水提取也难以将沉淀再溶解<sup>[26-27]</sup>,从而导致 TiO<sub>2</sub> 测定结果偏低;有效熔剂过氧化钠能将钛铁矿样品分解完全<sup>[28-29]</sup>, TiO<sub>2</sub> 测定结果准确。故本文选择采用过氧化钠碱熔法来消解样品。

### 2.2 熔融温度和熔融时间的选择

碱熔法分解矿石样品,所需的熔融温度和时间与熔样所用的坩埚和熔剂相关。陈玉秀等<sup>[15]</sup>采用铂金坩埚,碱熔-酸浸法熔融钒钛铁精矿,需在 1020℃ 才能使样品消解完全;而赵庆令等<sup>[30]</sup>采用刚玉坩埚,过氧化钠熔融-EDTA 和稀硝酸浸取熔融锆钛砂矿,在 700℃ 熔融 15min 能使样品消解完全。

本实验采用刚玉坩埚、过氧化钠熔样,考察了在不同熔融温度和时间下对钛铁矿国家标准物质 GBW07841 进行测定。实验结果(图 1)表明:温度低于 700℃,熔样时间延长至 60min,仍能观察到少量颗粒存在,样品消解不完全;温度高于 700℃,容易造成坩埚破裂和液体溅出;温度为 700℃ 时,熔融 15min,样品测定结果满足测试要求,增加熔融时间至 60min 对测定结果影响不大。为缩短熔样时间同时确保样品消解完全,本文将实验温度设定为 700℃,熔融时间为 15min。

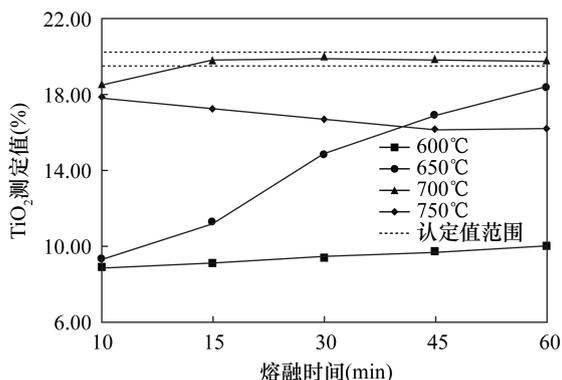


图 1 不同消解温度和熔融时间下 TiO<sub>2</sub> 测定结果

Fig. 1 Analytical results of TiO<sub>2</sub> at different digestion temperature and melting time

### 2.3 过氧化钠溶剂的用量

过氧化钠用量太少,样品消解不完全;用量过

多,会使待测溶液盐分过高,即使使用耐高盐雾化器也容易造成雾化器堵塞,影响雾化效率,使仪器灵敏度降低<sup>[31]</sup>。本实验称取0.2g钛铁矿国家标准物质GBW07839和GBW07841各5份,分别加入1.0、1.5、2.0、2.5、3.0g过氧化钠,按1.2.3节方法进行样品分解,得到不同用量的过氧化钠对TiO<sub>2</sub>测定结果的影响。由表2测定结果可知,过氧化钠用量为1.0~1.5g时,少量样品未消解完全,TiO<sub>2</sub>测定值低于认定值;过氧化钠用量为2.0~3.0g时,样品消解完全,TiO<sub>2</sub>测定值与认定值基本一致。为保证测定值的稳定性,本方法选择过氧化钠熔剂用量为2.0g。

## 2.4 ICP-OES分析谱线的选择及干扰扣除

ICP-OES分析中,分析谱线的选择尤为重要,需同时考虑非光谱干扰和光谱干扰。非光谱干扰可采用稀释法、内标法、基体匹配法消除或降低,而光谱干扰主要用背景扣除法或干扰系数法消除<sup>[32]</sup>。

根据仪器推荐及参考相关文献,本文选择了334.941nm、338.376nm作为分析谱线。实验中发现,334.941nm分析线测量高含量钛铁矿时,易造成强度饱和;而采用338.376nm分析线测量时,钛铁矿标准物质GBW07839和GBW07841及实际样品均可获得理想谱图,所以确定选择338.376nm作为分析谱线,与此同时采用离峰背景扣除法(对右背景进行校正)来消除光谱干扰。

## 2.5 分析方法评价

### 2.5.1 方法检出限和测定范围

根据GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》要求,在本方法实验条件下制备空白溶液平行测定12次,计算其标准偏差,以空白平均值加上3倍标准偏差计算方法检出限,以空白平均值加上10倍标准偏差计算定量限。由此得到TiO<sub>2</sub>测定结果为:0.003287%、0.002533%、0.002185%、0.002143%、0.001960%、0.002322%、

0.002145%、0.002007%、0.001858%、0.001772%、0.001728%、0.002782%、空白平均值为0.0022%,标准偏差为0.00043%,检出限为0.0035%,定量限为0.0066%。方法的检出限略高于巨力佩等<sup>[14]</sup>获得的检出限0.0030%和沈春春<sup>[12]</sup>获得的检出限0.0024%。这可能是因为巨力佩等<sup>[14]</sup>采用四酸和硫酸溶解样品,沈春春<sup>[12]</sup>通过四酸分解,盐酸酸化处理,最终待测溶液的盐分都较低。而本文采用碱熔法的处理过程加入了过氧化钠,待测溶液盐分高于酸溶法,导致检出限相对偏高。在选定的浓度范围内,标准曲线呈线性,相关系数为0.9998,由此确定本方法的测试范围为0.0066%~62.50%(TiO<sub>2</sub>),能满足高含量钛铁矿的检测要求。

### 2.5.2 方法准确度和精密度

选择钛铁矿一级国家标准物质GBW07839和GBW07841,按照样品分析步骤测定12次,TiO<sub>2</sub>含量测定的平均值分别为2.90%和20.05%,与认定值的相对误差分别为-1.69%和1.11%,相对标准偏差(RSD, $n=12$ )分别为2.1%、1.1%,表明本方法的准确度高、精密度好,符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)的要求。

## 2.6 实际样品分析

为了了解钛铁矿矿物的主要组成元素,采用X射线荧光光谱法分析了钛铁矿实际样品,测定结果见表3。样品中既有钛铁矿原生矿,也有钛铁矿砂矿。

采用本方法和传统化学方法——硫酸铁铵容量法(GB/T 4701.1—84)进行比对,由表4测定结果可知,两种方法的测定结果基本一致;采用本方法对实际样品进行12次平行分析得到的相对标准偏差(RSD, $n=12$ )均小于4%。由此可见,本方法准确、可靠,适用于不同类型钛铁矿中不同含量钛元素的定量分析。

表2 不同用量过氧化钠对TiO<sub>2</sub>测定的影响

Table 2 Effect of the quality of sodium peroxide on the determination of TiO<sub>2</sub>

过氧化钠用量 (g)	GBW07839			GBW07841		
	TiO <sub>2</sub> 认定值(%)	TiO <sub>2</sub> 测定值(%)	相对误差(%)	TiO <sub>2</sub> 认定值(%)	TiO <sub>2</sub> 测定值(%)	相对误差(%)
1.0	2.95 ± 0.12	2.65	-10.17	19.83 ± 0.36	17.16	-13.46
1.5	2.95 ± 0.12	2.76	-6.44	19.83 ± 0.36	18.29	-7.77
2.0	2.95 ± 0.12	2.92	-1.02	19.83 ± 0.36	19.77	-0.30
2.5	2.95 ± 0.12	2.94	-0.34	19.83 ± 0.36	19.80	-0.15
3.0	2.95 ± 0.12	2.94	-0.34	19.83 ± 0.36	19.79	-0.20

表3 实际样品采用X射线荧光光谱法测定结果

Table 3 Analytical results of TiO<sub>2</sub> in the actual samples by X-ray fluorescence spectrometry

样品编号	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO(%)	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO(%)	K <sub>2</sub> O(%)	TiO <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O(%)	Mn(%)
Ti-1	54.23	15.37	3.33	13.89	4.57	3.71	3.30	1.47	0.071
Ti-2	52.25	15.46	3.17	12.00	3.48	2.92	6.59	2.49	0.075
Ti-3	30.51	9.54	6.54	30.83	5.36	0.41	16.95	1.58	0.452
Ti-4	2.09	1.19	0.35	47.53	0.48	0.035	48.48	0.14	1.12

样品编号	P(%)	S(mg/kg)	V(mg/kg)	Ni(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Sr(mg/kg)	Y(mg/kg)	Zr(mg/kg)
Ti-1	0.248	46	212	180	57.3	127	246	33.9	382
Ti-2	0.254	63	282	109	35.3	99	287	34.0	681
Ti-3	0.096	2843	601	51	50.9	198	402	25.9	212
Ti-4	0.024	168	485	25	23.3	296	38	36.9	400

表4 实际样品采用本方法和传统化学方法测定结果对比

Table 4 Comparison of analytical results of TiO<sub>2</sub> in the actual sample by this study and chemical method

样品编号	碱熔法(本方法)12次 测定 TiO <sub>2</sub> 平均值(%)	容量法 TiO <sub>2</sub> 测定值(%)	RSD (%)
Ti-1	3.11	3.10	2.6
Ti-2	6.39	6.43	3.5
Ti-3	16.52	16.67	2.6
Ti-4	48.30	48.43	1.7

### 3 结论

本文采用过氧化钠碱熔,水浸-盐酸酸化,使用配备耐高盐雾化器的 ICP-OES 仪器测定钛铁矿中的钛元素含量,有效解决了王水、盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸溶矿体系不能将钛铁矿样品分解完全的问题,实现了钛铁矿中不同含量钛元素的快速定量分析。与同类研究相比,本方法使用刚玉坩埚熔矿,降低了分析成本,有利于批量样品的分析,可为矿物中其他难消解元素的测定提供借鉴。

本方法目前只针对钛铁矿中的钛元素进行了分析研究,钛铁矿多为伴生矿,下一步拟对钛铁矿中其他主量元素或有价伴生元素进行探索分析,为矿产资源得到充分利用建立技术支撑。

### 4 参考文献

- [1] 高阳,刘雨晴,李冠玉,等.四川钛产业现状及可持续发展建议[J].四川有色金属,2016(4):7-9.  
Gao Y, Liu Y Q, Li G Y, et al. Situation analysis and sustainable development suggestions of titanium industry in Sichuan [J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2016(4): 7-9.
- [2] 孙赛军,廖仁强,丛亚楠,等.钛的地球化学性质与成矿[J].岩石学报,2020,36(1):68-76.  
Sun S J, Liao R Q, Cong Y N, et al. Geochemistry and

mineralization of titanium [J]. Acta Petrologica Sinica, 2020,36(1):68-76.

- [3] 吴贤,张健.中国的钛资源分布及特点[J].钛工业进展,2006(6):8-12.  
Wu X, Zhang J. Geographical distribution and characteristics of titanium resources in China [J]. Titanium Industry Progress, 2006(6):8-12.
- [4] 《岩石矿物分析》编委会.岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M].北京:地质出版社,2011:753-763.  
The editorial committee of <Rock and mineral analysis>. Rock and mineral analysis (The fourth edition; Vol. II) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 753-763.
- [5] 刘冠龙,许俊鸿.重铬酸钾滴定法快速测定钛铁矿中钛铁含量[J].冶金分析,2012,32(3):74-76.  
Liu G L, Xu J H. Rapid determination of titanium and iron in ilmenite by potassium dichromate titrimetry [J]. Metallurgical Analysis, 2012,32(3):74-76.
- [6] 刘艳花,孙湘莉.莫桑比克某重砂矿选冶流程样品中钛和铬的联合测定[J].冶金分析,2017,37(7):37-44.  
Liu Y H, Sun X L. Combined determination of titanium and chromium in the samples from the flotation-metallurgy process of heavy placer in Mozambique [J]. Metallurgical Analysis, 2017,37(7):37-44.
- [7] 许宁辉,于红燕,郝文婷.硫酸铁铵滴定法测定低密度铌合金中钛元素[J].材料开发与应用,2019,34(3):41-45.  
Xu N H, Yu H Y, Hao W T. Determination of titanium in low density niobium alloy by ammonium ferric sulfate titration [J]. Development and Application of Materials, 2019,34(3):41-45.
- [8] 豆卫全,高明,夏培民,等.分光光度法分步测定高纯硅铁中铝钛磷[J].冶金分析,2019,39(7):71-76.  
Dou W Q, Gao M, Xia P M, et al. Determination of aluminium, titanium and phosphorus in high purity

- ferrosilicon by spectrophotometry [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(7): 71 - 76.
- [9] Duchesne J C, Bologne G. XRF major and trace element determination in Fe - Ti oxide minerals [J]. Geologica Belgica, 2009, 12(3 - 4): 205 - 212.
- [10] 卜兆杰, 王晓旋, 黄健强, 等. 粉末压片制样 - X 射线荧光光谱 (XRF) 法测定钛铁矿中 TFe、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO 的含量 [J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(1): 17 - 20.
- Bu Z J, Wang X X, Huang J Q, et al. Determination of TFe, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and MgO content in ilmenite by XRF with powder press method [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(1): 17 - 20.
- [11] Morgan N K, Scholey D V, Burton E J. A comparison of two methods for determining titanium dioxide marker content in broiler digestibility studies [J]. Animal, 2014, 8(4): 529 - 533.
- [12] 沈春春. 等离子体发射光谱仪测定钛铁矿中钛含量 [J]. 化工时刊, 2016, 30(4): 30 - 32.
- Shen C C. The determination of titanium content in the ilmenite by ICP - AES [J]. Chemical Industry Times, 2016, 30(4): 30 - 32.
- [13] 赵伟, 王卿, 张会堂, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铁矿中主、微量元素 [J]. 山东国土资源, 2018, 34(5): 107 - 110.
- Zhao W, Wang Q, Zhang H T, et al. Determination of main and trace elements in ilmenite by using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry method [J]. Shandong Land and Resources, 2018, 34(5): 107 - 110.
- [14] 巨力佩, 季伟, 张旺强. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钒钛铁矿中二氧化钛 [J]. 分析测试技术与仪器, 2013, 19(2): 88 - 91.
- Ju L P, Ji W, Zhang W Q. Determination of TiO<sub>2</sub> in sefstromite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2013, 19(2): 88 - 91.
- [15] 陈玉秀, 闫月娥, 马小文, 等. ICP - OES 测定钒钛铁精矿中钛、镁、钒、锰和铬的含量 [J]. 广州化工, 2019, 47(16): 109 - 111.
- Chen Y X, Yan Y E, Ma X W, et al. Determination of titanium, magnesium, vanadium, manganese and chromium content in vanadium - titanium - iron concentrates by ICP - OES [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(16): 109 - 111.
- [16] 王延芹. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛铁矿中 Ti, Si, P, Al, Mn, Cu [J]. 世界有色金属, 2019(7): 132, 134.
- Wang Y Q. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the determination of Ti, Si, P, Al, Mn, Cu in ferrotitanium [J]. World Nonferrous Metals, 2019(7): 132, 134.
- [17] 郑浩. 试论钒钛磁铁矿中二氧化钛的测定 [J]. 世界有色金属, 2019(8): 217 - 218.
- Zheng H. Discussion on the determination of titanium dioxide in vanadium - titanium magnetite [J]. World Nonferrous Metals, 2019(8): 217 - 218.
- [18] 史健泽, 曲凤娇, 曹阳, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铝合金中钛含量 [J]. 有色金属加工, 2020, 49(2): 63 - 66.
- Shi J Z, Qu F J, Cao Y, et al. Determination of titanium in aluminum alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Nonferrous Metals Processing, 2020, 49(2): 63 - 66.
- [19] Francisco L F S, Thalita A O D, Luciana S M. Development of a wet digestion method for paints for the determination of metals and metalloids using inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Talanta, 2016, 146: 188 - 194.
- [20] Daniel L, Laird D W, Hefter G T. Sodium peroxide fusion for reliable determination of gold in ores and metallurgical samples [J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 168: 35 - 39.
- [21] Wei X J, Tian Z Q. Simultaneous determination of ruthenium and zinc in catalysts for hydrogenation of benzene to cyclohexene using sodium peroxide fusion sample digestion and ICP - OES [J]. Advanced Materials Research, 2014, 1004 - 1005: 1281 - 1284.
- [22] 肖柳婧, 汤行, 吴玉华, 等. 碱熔 - 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP - AES) 法测定锡矿石中锡 [J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(5): 38 - 40.
- Xiao L J, Tang X, Wu Y H, et al. Determination of tin in tin ore by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry with alkali fusion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5): 38 - 40.
- [23] 黄超冠, 蒙义舒, 郭焕花, 等. 过氧化钠碱熔 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铝合金中的铬铁钼钛 [J]. 岩矿测试, 2018, 37(1): 30 - 35.
- Huang C G, Meng Y S, Guo H H, et al. Determination of chromium, iron, molybdenum and silicon in Ti - Al alloy by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry with sodium peroxide alkali fusion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1): 30 - 35.
- [24] 雷占昌, 韩斯琴图, 蒋常菊, 等. 过氧化钠碱熔 - 电感耦合等离子体质谱法测定原生矿石中的锡 [J]. 岩矿测试, 2019, 38(3): 326 - 332.

- Lei Z C, Han S Q T, Jiang C J, et al. Determination of tin in primary ores by inductively coupled plasma - mass spectrometry with sodium peroxide alkali fusion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3): 326 - 332.
- [25] 王小强, 夏辉, 秦九红, 等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的锡钨钛等主次量成分[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(1): 52 - 58.  
Wang X Q, Xia H, Qin J H, et al. Determination of Sn, W, Ti and other elements in polymetallic ore by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry with sodium peroxide fusion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(1): 52 - 58.
- [26] 姜云军, 李星, 姜海伦, 等. 四酸敞口溶解-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中的硫[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(2): 152 - 158.  
Jiang Y J, Li X, Jiang H L, et al. Determination of sulfur in soil by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry with four acids open dissolution [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(2): 152 - 158.
- [27] 侯莎, 段玉宇, 马怡飞, 等. 四酸溶解-电感耦合等离子体发射光谱法测定镍精矿中12种主次元素[J]. *化学分析计量*, 2019, 28(3): 96 - 99.  
Hou S, Duan Y Y, Ma Y F, et al. Determination of 12 principal and secondary elements in nickel ore concentrate by four acids solution - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2019, 28(3): 96 - 99.
- [28] 仝晓红, 刘攀, 聂富强. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高碳铬铁中铬[J]. *冶金分析*, 2015, 35(9): 36 - 41.  
Tong X H, Liu P, Nie F Q. Determination of chromium in high - carbon ferrochrome by alkali fusion - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(9): 36 - 41.
- [29] 董学林, 何海洋, 储臻, 等. 碱熔沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定伴生重晶石稀土矿中的稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 620 - 630.  
Dong X L, He H Y, Chu Q, et al. Determination of rare earth elements in barite - associated rare earth ores by alkaline precipitation separation - inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(6): 620 - 630.
- [30] 赵庆令, 李清彩. 电感耦合等离子体发射光谱法测定锆钛砂矿中铪钛锆[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(6): 883 - 886.  
Zhao Q L, Li Q C. Determination of Hf, Ti and Zr in zirconium - titanium placer by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(6): 883 - 886.
- [31] 聂富强, 杜丽丽, 李景滨, 等. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定高碳高硅钢中的硅含量[J]. *中国无机分析化学*, 2015, 5(4): 74 - 78.  
Nie F Q, Du L L, Li J B, et al. Determination of silicon content in high carbon and high silicon steel by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with sodium peroxide fusion [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2015, 5(4): 74 - 78.
- [32] 邝安宏, 胡家明. 偏硼酸锂碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定透辉石中的SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *分析测试技术与仪器*, 2018, 24(3): 173 - 178.  
Kuang A H, Hu J M. Determination of SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in diopside by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with lithium metaborate fusion sample pretreatment [J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2018, 24(3): 173 - 178.

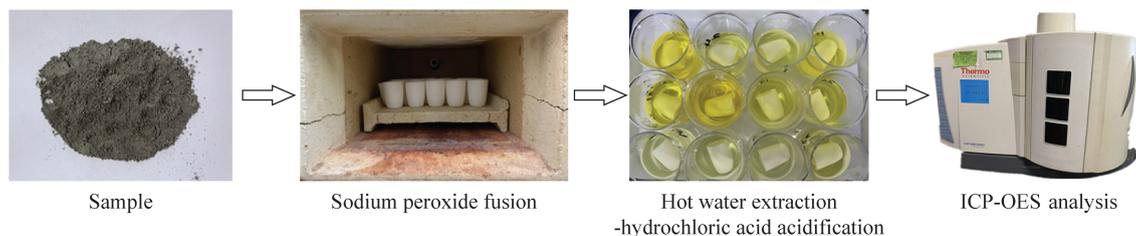
## Determination of High Content of Titanium in Ilmenite by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry with Sodium Peroxide Alkali Fusion

ZHAO Xin, YAN Hui\*, YU Lian-ling, TANG Xing, LIU Zhao

(Geological Testing Institute of Hunan Province, Changsha 410007, China)

**HIGHLIGHTS**

- (1) The effect of aqua regia, four acid, alkali fusion methods on the result of determination of  $\text{TiO}_2$  was compared. The method involving sodium peroxide alkali fusion, hot water extraction and hydrochloric acidification was chosen.
- (2) The salt content in the solution was reduced by optimizing the quality of sodium peroxide, and the matrix influence of the sodium matrix was eliminated by diluting the standard solution with blank test solution in the whole procedure.
- (3) The method had complete dissolution, fast analysis and a wide linear range of ICP – OES determination.

**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** The main types of ilmenite resources are ilmenite ore, ilmenite placer, and rutile ore. Ilmenite is a mineral that is difficult to be digested, and generally insoluble in nitric acid, hydrochloric acid or an aqua system. For high – grade ilmenite, even if the sample is dissolved by hydrochloric acid – nitric acid – hydrofluoric acid – perchloric acid mixture, titanium element is also easy to hydrolyze to form insoluble partial titanate precipitation, which often causes great difficulties in analysis. However, the traditional methods such as volumetric and spectrophotometry have the problems of long operation process, many steps and low efficiency.

**OBJECTIVES:** To improve the accuracy of the analysis of titanium in ilmenite and test efficiency by choosing the appropriate pretreatment combined with large – scale instrument analysis methods.

**METHODS:** Using 2.0g sodium peroxide as flux, the samples were melted in a corundum crucible at  $700^\circ\text{C}$  for 15min. The resulted melts were soaked in hot water of  $40 - 50^\circ\text{C}$ , and then acidified with hydrochloric acid. The high content of titanium in the sample was determined by inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES). The effect of the sodium matrix was eliminated by diluting the standard solution with a blank test solution. The sample was decomposed completely by optimizing the melting temperature and time. The salt content in the solution was reduced by optimizing the quality of sodium peroxide to ensure the stability of the determination. The spectral interference was eliminated by optimizing the spectral lines and using the background deduction method.

**RESULTS:** The detection limit of this method was  $0.0035\%$ , the analytical ranges were from  $0.0066\%$  to  $62.50\%$  (both were calculated by  $\text{TiO}_2$  content). The relative standard deviations (RSD,  $n = 12$ ) were  $1.1\% - 2.1\%$  and the relative errors were  $-1.69\% - 1.11\%$ , which was verified by the national standard materials (GBW07839, GBW07841) of ilmenite. For actual sample analysis, the relative standard deviations of the method (RSD,  $n = 12$ ) were less than  $4\%$ . The analytical results were consistent, compared with the national standard method (ferric ammonium sulfate volumetric method).

**CONCLUSIONS:** This method is used to effectively solve the problems of incomplete digestion of ilmenite and easy hydrolysis of high content ilmenite, and achieve rapidly quantitative analysis of titanium content in different ilmenite samples by ICP – OES.

**KEY WORDS:** ilmenite; titanium; sodium peroxide fusion; corundum crucible; inductively coupled plasma – optical emission spectrometry