

# **CSTM 团体标准**

**《钛白粉中特定氧化物的测定 X 射线荧光光谱法》**

## **编制说明**

**（征求意见稿）**

山东东佳集团股份有限公司

2018 年 9 月

## （一）工作简况

### 1 任务来源

二氧化钛颜料俗称钛白粉，是一种十分重要的工业原料，广泛应用于涂料、塑料、油墨、化纤、医药、造纸、陶瓷、化妆品等领域。我国是钛白粉的生产和消费大国，2016 年我国钛白粉产量超过 250 万吨，国内消费用量为 206 万吨。

钛白粉中主要成分为二氧化钛（ $\text{TiO}_2$ ），除此之外还含有少量硅、铝、铁等氧化物。目前二氧化钛含量的测试主要采用 GB/T 1706—2006《二氧化钛颜料》中规定的铝还原法，该方法为化学分析方法，应用广泛，其主要操作步骤包括熔样、还原和滴定等，操作过程耗时较长。钛白粉中的其它元素含量对产品的质量也有着重要影响，一些杂质元素如铁、锰等会严重影响钛白粉的白度、催化性等性能。钛白粉中其它元素成分含量的测定目前常用方法主要有：化学滴定法、分光光度法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等，这些方法通常需要采用酸或碱将钛白粉溶解，然后进行测定，前处理繁琐且耗时也较长。上述几类测试方法均目前均不能满足企业生产过程中质量实时管控和部分用户要求快速检测获得结果的需求。

X 射线荧光光谱法具有同时检测多个元素，重现性好，测试速度快，灵敏度高等特点，已经在有色金属、水泥、陶瓷、玻璃等行业得到了广泛应用。但是目前在国内外还没有建立 X 射线荧光光谱法检测钛白粉中相关元素氧化物含量的相关测试标准，X 射线荧光光谱法检测技术在钛白粉行业的应用目前仍是一个空白，为满足钛白粉颜料生产企业和部分用户快速检测的需求，提高企业生产效率、促进钛白粉颜料行业质量控制和检测水平的提高，急需建立 X 射线荧光光谱分析法检测钛白粉中相关元素氧化物含量的方法标准。

基于上述目的，CSTM/FC05/TC05 化工材料领域委员会涂料和颜料技术委员会秘书处于 2017 年上报了该项标准的制定计划。该标准制定项目已被中国材料与试验团体标准委员会批准，计划编号为 T/CSTM 00026-2018，标准识别码为 ID.0505.001，由 CSTM/FC05/TC05 化工材料领域委员会涂料和颜料技术委员会归口，山东东佳集团股份有限公司负责起草，要求于 2018 年年底前完成标准报批工作。

### 2 主要工作过程

接到上级部门的标准项目批准文件后，标委会秘书处立即开始了标准制定的前期准备工作。标准负责起草单位——山东东佳集团股份有限公司是钛白行业领军企业，具有丰富钛白产品的研发、生产经验，并积累了丰富的产品检测数据，为标准制定工作顺利开展奠定了基础。接到此项任务后，山东东佳集团股份有限公司对国内外相关标准资料进行了深入详细的分析研究，结合自身检测工作积累的经验，最终形成了工作组讨论稿。

CSTM/FC05/TC05 涂料和颜料技术委员会秘书处于 2018 年 6 月 8 日在山东淄博组织召开了第一次标准制定工作组会议。国家钛白生产力促进中心、全国涂料和颜料标准化技术委员会颜料分会、山东东佳集团股份有限公司、淄博市出入境检验检疫局、中海油常州涂料化工研究院有限公司、山东道恩钛业有限公司、攀钢集团有限公司钛白产品应用研究中心、淄博市质检所派专家代表参加了会议。与会代表对工作组讨论稿进行了认真细致的讨论，确定了标准制定的原则、适用范围、相应的试验方法，安排了下步验证试验方案及工作进度。

会后由山东东佳集团股份有限公司制备了验证试验样品，山东东佳集团股份有限公司、淄博市出入境检验检疫局、中海油常州涂料化工研究院有限公司、山东道恩钛业有限公司、攀钢集团有限公司钛白产品应用研究中心参与了验证试验。根据验证试验结果，也根据工作组会议确定的修改内容，修改了标准的工作组讨论稿，于 2018 年 9 月形成了标准征求意见稿。

## **（二）标准编制原则和标准主要内容**

### **1 标准编制原则**

本标准的制订遵循科学先进的原则，吸收国内外标准最新研究成果，同时根据钛白粉产品的特点，在总结其它行业相关方法的基础上有所改进，建立适合钛白粉测定的科学、准确的测试方法。

本标准的制定，应具有科学性、可操作性及实用性，力求使标准做到科学合理、简明实用、技术上可行、经济上合理、可操作性强。

### **2 国内外标准概况**

目前，尚未检索到有关 X 射线荧光光谱法检测二氧化钛颜料中相关元素氧化物含量方面的国际标准（ISO）和其它国外标准，也未检索到应用于二氧化钛颜料中元素氧化物含量测定的有关 X 射线荧光光谱法方面的国内试验方法标准。国际标准 ISO591-1: 2000（E）、美国材料试验协会标准 ASTM D476-2000、

欧洲标准 DIN 55912-2-1999 以及我国 GB/T 1706-2006 等一些有关二氧化钛颜料性能测试方面的标准均未涉及到 X 射线荧光光谱法检测钛白粉中元素氧化物含量的测定。因此该标准将是涂料和颜料领域首个运用 X 射线荧光光谱测试技术的方法标准，同时也为二氧化钛颜料中硅、铝、铁等元素氧化物含量测定提供了方法，填补了空白。

### 3 标准主要内容

本标准规定了用 X 射线荧光光谱法测定钛白粉中二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )、二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )、三氧化二铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 和三氧化二铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 含量的方法。本标准适用于钛白粉中特定元素氧化物含量的测定。

测试原理：试料以熔片法或压片法制成试料片，用 X 射线荧光光谱法测定待测元素特征谱线的 X 射线荧光光谱强度。标准样品用同样的方法制样测试，在特征谱线附近位置的基线处测量背景，作为试样背景扣除。用理论  $\alpha$  系数校正元素间的基体效应，同时进行谱线干扰校正，校正后的谱线强度和浓度作校准曲线。根据待测元素的 X 射线荧光光谱强度与待测元素对应氧化物含量之间的定量关系，计算出氧化物的含量。

标准对所用试剂材料的规格，需要使用的仪器设备，试验步骤，测定方法，结果计算等作了规定，使标准具有较强的可操作性。

#### (三) 验证试验、推广应用和预期达到的经济效果

##### 1 验证试验

标准起草单位山东东佳集团股份有限公司对本公司产品积累了丰富的产品检测数据。工作组会议后，由山东东佳集团股份有限公司制备了验证试验样品，分发至淄博市出入境检验检疫局、中海油常州涂料化工研究院有限公司、山东道恩钛业有限公司、攀钢集团有限公司钛白产品应用研究中心，进行验证试验，测试样品中二氧化硅、三氧化二铝和三氧化二铁的含量。各单位分别用压片法、熔片法进行了测试，含量测试数据见表 1，不同单位测试数据的相对偏差见表 2。根据测试结果可知，氧化物含量约低时，测试结果的相对偏差越大，因此，应根据氧化物含量的范围的不同分别确定精密度。

根据测试数据，下述精密度要求是可行的：

在重复性条件下，当测试结果不大于 0.05% 时，两次独立测试结果的相对偏

差不大于 20%；当测试结果大于 0.05%时且不大于 2%时，两次独立测试结果的相对偏差不大于 15%；当测试结果大于 2%且不大于 50%时，两次独立测试结果的相对偏差不大于 10%；当测试结果大于 50%时，两次独立测试结果的相对偏差不大于 5%。

在再现性条件下，当测试结果不大于 0.05%时，两次独立测试结果的相对偏差不大于 40%；当测试结果大于 0.05%且不大于 2%时，两次独立测试结果的相对偏差不大于 30%；当测试结果大于 2%且不大于 50%时，两次独立测试结果的相对偏差不大于 20%；当测试结果大于 50%时，两次独立测试结果的相对偏差不大于 10%。

表 1 单位 1#验证试验测试数据汇总

特定氧化物	单位编号	氧化物含量测定值/%							
		压片法				熔片法			
		第一次 %	第二次 %	平均值 %	相对偏差 %	第一次 %	第二次 %	平均值 %	相对偏差 %
TiO <sub>2</sub>	1#	96.93	96.44	96.68	0.36	96.54	96.19	96.36	0.26
	2#	96.09	95.97	96.03	0.1	95.14	95.28	95.21	0.1
	3#	/	/	/	/	/	/	/	/
	4#	/	/	/	/	/	/	/	/
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1#	0.013	0.012	0.012	5.7	0.010	0.011	0.010	6.7
	2#	0.015	0.017	0.016	8.8	0.007	0.005	0.006	23.6
	3#	0.012	0.015	0.014	15.7	/	/	/	/
	4#	0.009	0.011	0.010	14.1	/	/	/	/
SiO <sub>2</sub>	1#	1.11	1.32	1.22	12.2	1.17	1.31	1.24	8.0
	2#	1.23	1.24	1.24	0.6	1.31	1.17	1.24	8.0
	3#	1.09	1.10	1.10	0.6	/	/	/	/

	4#	1.02	1.06	1.04	2.7	/	/	/	/
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1#	1.92	2.24	2.08	10.9	2.62	2.13	2.38	14.6
	2#	2.04	2.08	2.06	1.4	2.30	2.24	2.27	1.9
	3#	2.00	1.98	1.99	0.7	/	/	/	/
	4#	1.91	2.02	1.96	4.0	/	/	/	/

表 2 不同单位测试数据的相对偏差

特定氧化物	测试参与单位的试验数据相对偏差 %							
	压片法				熔片法			
	1#	2#	3#	4#	1#	2#	3#	4#
TiO <sub>2</sub>	0.3	-0.3	/	/	0.6	-0.6	/	/
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-7.7	23.1	7.7	-23.1	25.0	-25.0	/	/
SiO <sub>2</sub>	6.1	7.8	-4.3	-9.6	0	0	/	/
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	1.9	-1.6	-3.1	2.4	-2.4	/	/

## 2 推广应用

该标准首次为钛白粉中特定氧化物（如氧化硅、氧化铝、氧化铁）提供了可操作的方法。X 荧光光谱法提高了二氧化钛含量测定的自动化程度，重复性好，准确性高，为钛白粉生产企业提供了方便可靠的方法。同时该标准填补了氧化硅、氧化铝、氧化铁等氧化物测定方法的空白。本标准的实施和执行，对生产企业提高检测效率、实现更完善的质控、有针对性地进行产品开发；对钛白行业维持良好的市场秩序起到重要的推动作用。

## 3 预期达到的经济效益

本标准的制定和发布，为钛白粉中特定氧化物的含量测定提供了一种准确高效的方法，为生产企业进行产品质量控制提供了一种方便快捷的方法；为研发机构研究元素与产品性能关系的研究、开发新产品提供了准确的数据支持；有利于钛白粉行业规范和提高产品质量，促进技术和经济的发展。本标准实施后，将取

得明显的经济效益和社会效益。

#### **（四）采用国际标准和国外先进标准的情况**

未采用国际标准。

本标准是在分析研究了国内外多个 X 射线荧光光谱法测定标准的基础上制定的，确定技术参数时参考了相关标准，但最终根据钛白粉产品的性质通过试验确定。

#### **（五）与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性**

本标准符合现行法律、法规和规章的要求，与其它相关标准之间不存在矛盾之处。本标准的制定会进一步推动钛白粉行业的技术进步和引导行业的健康发展。

#### **（六）重大分歧意见的处理经过和依据**

本标准在制定过程中无重大分歧意见。

#### **（七）标准性质的建议说明**

本标准为团体标准。

#### **（八）贯彻标准的要求和措施建议**

建议本标准实施前在相关行业内进行宣贯，促进共识。

#### **（九）废止现行有关标准的建议**

本标准是新制定的运用 X 射线荧光光谱法测定钛白粉中特定氧化物含量的方法标准，所以不涉及废止现行相关标准的建议。

#### **（十）其他应予说明的事项**

本标准首个运用 X 射线荧光光谱测试技术对钛白粉进行测定的方法标准，同时也首创了二氧化钛颜料中特定元素氧化物含量测定方法，填补了空白。标准水平为国际先进水平。