

# 铁矿——硅含量的测定——动物胶重量法

## 1 范围

本推荐方法用动物胶重量法测定铁矿中的硅含量

本方法适用于铁矿中质量分数为 0.5%以上的硅含量的测定。

## 2 原理

试样经碱熔分解后，用盐酸酸化，并蒸发至湿盐状，在浓盐酸溶液中，加动物胶使硅胶凝聚、过滤、洗涤、灼烧称量，即为二氧化硅含量。

## 3 试剂

氢氧化钠	过氧化钠	盐酸（密度为 1.19g/mL）
盐酸(5+95)		

硝酸银 10 g/L      动物胶 10 g/L

## 4 操作步骤

称取约 0.5 g 试样

试样的处理与称量

将试样置于预先熔有 4~6 g 氢氧化钠的镍坩埚中，加入 1~2 g 过氧化钠，于电炉上逐渐升高温度至 500~600℃ 熔融，摇动坩埚至熔融物红色透明并保持 1min，取下冷却，将坩埚放入 250mL 塑料烧杯中，加入 50mL 沸水，浸取熔融物，并用少量盐酸和热水洗净坩埚。在不断搅拌下缓慢加入盐酸至全部氢氧化物溶解，并过量 10mL，转入 400mL 烧杯中。将烧杯置于低温电炉上加热至盐类析

出。并蒸发至湿盐状，取下，加入 15~20mL 盐酸，搅拌，并加热至 60~70℃，加入 10 mL 动物胶（10 g/L）溶液，滤纸过滤，用热盐酸（5+95）溶液洗涤烧杯及沉淀至无铁（III）黄色，再用热水洗涤至无氯离子[用硝酸银（10 g/L）溶液检查]，滤液收集于 250mL 容量瓶中（留作测定钙、镁、铝用）。

将沉淀连同滤纸放入已恒重的铂坩埚中，于低温处灰化后，在 950~1000℃ 马弗炉内灼烧 1h。取出置于干燥器中冷至室温，称量，再灼烧 10~15 min，称量至恒重。

注：试样含钨、铌及钛等离子时，能与硅酸一起沉淀析出，应在铂坩埚中灼烧后，用硫酸、氢氟酸处理，以差减法计算硅含量。含钨试样挥硅以后灼烧应在 800℃ 进行。

## 5 计算

按下式计算硅含量，以质量分数表示：

$$w_{\text{Si}} = (m_1 - m_2) / m \times 0.4674 \times 100$$

式中： $m_1$ ——二氧化硅和铂坩埚的质量，g

$m_2$ ——坩埚的质量，g

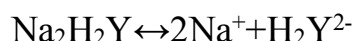
$m$ ——称取试样的质量，g

0.4674——二氧化硅换算成硅的系数。

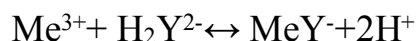
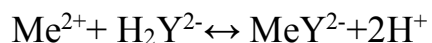
# 氧化钙、氧化镁的测定

## 一、基本原理：

配合剂 EDTA（乙二胺四乙酸）常用它的二钠盐，称 EDTA 二钠，简称为 EDTA。它在水中：



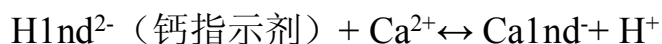
在一般情况下，二价、三价离子按下式配合：



所得配合物一般为内络盐。

PH $\geq$ 12.5 时，以钙指示剂为指示剂（简称 NN 或 HSN）（以 H1nd<sup>2-</sup>（钙指示剂）+Ca<sup>2+</sup>配合：

H1nd<sup>2-</sup>代表其阴离子）它与 Ca<sup>2+</sup>配合：

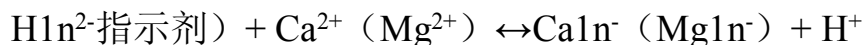


纯兰

酒红色

此时：Mg<sup>2+</sup>+2OH<sup>-</sup>=Mg（OH）<sub>2</sub>↓

PH=10 时，以酸性铬兰 K 与萘酚绿 B 混合指示剂（简称 K—B），（以 H1n<sup>2-</sup>代表阴离子），与 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>配合：



兰色

酒红色

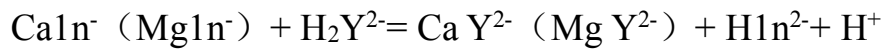
当滴入 EDTA（以 H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>代表其阴离子），能从上述两种配合物中夺取 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>，并与其生成更稳定的无色配合物，当到达

终点时即游离出指示剂本身的颜色：



红色

兰色



红色

兰绿色

二、 试剂：

- 1、 EDTA 标准溶液：  $C_{(\text{EDTA})} = 0.005 \text{ mol/L}$
- 2、 乙醇胺： 30%
- 3、 钙试剂： 1g、 与 100g 氯化钠混合
- 4、 K—B 指示剂： 酸性铬兰 K： 0.5 g， 萘酚绿 B 0.5 g， 与 100g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  混合。
- 5、 氯化镁 1%
- 6、 氢氧化钾 20%
- 7、 氨性缓冲溶液 (PH=10)： 67.5 克  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶于水中， 加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  570 ml， 稀至 1 升， 摇匀。

二、 分析步骤：

- 1、 吸取母液 25 ml， 于 300 ml 三角瓶中， 加 30%三乙醇胺 10 ml， 加 20%KOH 20 ml， 加 1%  $\text{MgCl}_2$  1ml， 钙指示剂少许， 用 EDTA 滴至纯兰色为终点，

$$\text{CaO}\% = V_1 \times T$$

式中： T： EDTA 对 CaO 的滴定度

$V_1$  滴试样中 CaO 时耗 EDTA 的毫升数

2、吸取母液 25 ml，于 300 ml 三角瓶中，加 30%三乙醇胺 10 ml，加氨性缓冲液 20 ml，加 K—B 指示剂少许，用 EDTA 滴至兰绿色为终点。

$$\text{MgO}\% = (V_2 - V_1) \times T$$

式中：T：EDTA 对 MgO 的滴定度。

$V_1$ ：滴 CaO 时耗 EDTA 毫升数。

$V_2$ ：滴钙、镁含量时耗 EDTA 毫升数。

### 三、 注意事项：

1、隐蔽剂也是一种配合剂，能和干扰元素生成非常稳定的配合物，以致使这些干扰离子浓度降到不再影响指示剂显色和不再和 EDTA 配合的程度。隐蔽剂的量必须过量，使干扰离子完全隐蔽，但也不能过量太多，以免被测离子也被部分隐蔽，影响测定结果。隐蔽剂不仅应用配合滴定中，还通常于沉淀分离。

加入三乙醇胺为了隐蔽  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ ，可使其生成稳定的配合物，防止其干扰。

2、20%KOH 是为调整 PH 值，使其溶液 PH 为 12.5 以上。用 KOH 比用 NaOH 滴定终点清晰。加入 KOH 后，放置时间不应太长，以免  $\text{CaCO}_3$  析出，导致终点出现。滴定钙、镁含量时，缓冲液加入后时间长了，氨会逸出，使 PH 值降低。

3、 少量  $\text{MgCl}_2$  为使终点敏锐。

4、 指剂加入要适量，过多则使终点早到，且颜色太深，使终点不易观察。过少易滴定过量，同时指示剂被  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀吸

- 附，使指示剂失灵。在滴定过程中部分指示剂被封闭，在接近终点时，应补加少量指示剂。
- 5、 由于 EDTA 置换钙指示剂配合物这一反应速度较慢，所以滴定终点时，滴定速度要慢，否则易过量，结果偏低。
  - 6、 滴定  $\text{Ca}^{2+}$  时加入 KOH 后， $\text{Mn}^{2+}$  含量高时，能生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀，它能吸附指示剂和  $\text{Ca}^{2+}$ ，使滴定终点不明显，如遇此情况应将沉淀过滤除去，或在滴定前加入适量蔗糖溶液，使钙组成蔗糖钙溶液以消除吸附影响。（滴定钙时加入 2% 蔗糖钙溶液 5 ml，可使终点更清晰）
  - 7、 测定钙、镁含量时 PH 应近似 10，PH 值低则指示剂不明显，PH 高（> 11）则形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀，使镁的分析结果偏低。
  - 8、 有时蒸馏水中含有  $\text{Cu}^{2+}$ ，它可封闭指示剂，使终点不明，可加入少量  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液，使生成  $\text{CuS}$  沉淀，掩蔽之。
  - 9、 当钙、镁含量低，铁含量高时，应先分离铁后，再测定钙镁。
  - 10、 K—B 混合指示剂，因为酸性铬兰 K 滴定镁时变化不太明显，加蔡酚绿 B 作为绿色背景使红色到兰绿色的变化不太明显，另蔡酚绿 B 作为绿色背景使红色到兰绿色的变化明显一些，因本身为绿色，在滴定中颜色不起变化，只起底色的衬托作用，使酸性铬兰 K 的变色更为灵敏。滴钙时也可用 K—B 混合指示剂。
  - 11、 分析样品的同时应带空白试验，并应在计算结果时扣除空白值。
  - 12、 在 PH=10 时，如单用三乙醇胺掩蔽剂，易形成铁、铝的氢氧化物沉淀，如先加入酒石酸，后加入三乙醇胺，则有良好的掩蔽作用。

