



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.13—2007

代替 GB/T 6730.13—1986、GB/T 6730.15—1986

铁矿石 钙和镁含量的测定 EGTA-CyDTA 滴定法

Iron ores—Determination of calcium and magnesium content—
EGTA-CyDTA titrimetric method

2007-08-14 发布

2008-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 6730 的本部分代替 GB/T 6730.13—1986《铁矿石化学分析方法 高锰酸钾容量法测定钙量》和 GB/T 6730.15—1986《铁矿石化学分析方法 络合滴定法测定镁量》。

本部分与 GB/T 6730.13—1986、GB/T 6730.15—1986 比较,主要变化如下:

- GB/T 6730.13—1986 和 GB/T 6730.15—1986 是分别测定钙和镁含量,而本部分方法是同时测定钙和镁含量;
- GB/T 6730.13—1986 使用高锰酸钾标准溶液,本部分修改为 EGTA 标准溶液;
GB/T 6730.15—1986 使用 EDTA 标准溶液,本部分修改为 CyDTA 标准溶液;
- GB/T 6730.15—1986 中的 2.30 镁标准溶液的浓度为 1 mL 含 1.00 mg,本部分修改为 1 mL 含 0.30 mg;GB/T 6730.13—1986 中的 2.16.2 采用草酸钠标定,本部分修改为氧化钙标定;
- GB/T 6730.15—1986 中的 4.5 测定,本部分不采纳;
- GB/T 6730.13—1986 中的 4.5.3 两次氨水分离,本部分修改为两次氨水-氢氧化钾联合分离。

本部分的附录 A 为规范性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由冶金工业信息标准研究院归口。

本部分主要起草单位:中钢集团马鞍山矿山研究院。

本部分主要起草人:曾申进、徐修平、张先才。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 6730.13—1986;
- GB/T 6730.15—1986。



铁矿石 钙和镁含量的测定

EGTA-CyDTA 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

GB/T 6730 的本部分规定了用 EGTA-CyDTA 滴定法测定钙和镁含量。

本部分适用于天然铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中钙和镁含量的测定;测定范围(质量分数):钙含量:1.5%~15.0%,镁含量:≥1.0%。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 6730 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规范和试验方法(GB/T 6682—1992, neq ISO 3696:1987)

GB/T 6730.1 铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备(GB/T 6730.1—1986, eqv ISO 7764:1985)

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法(GB/T 10322.1—2000, idt ISO 3082:1998)

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单刻线容量瓶(GB/T 12806—1991, neq ISO 1042:1983)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单刻线移液管(GB/T 12808—1991, neq ISO 648:1977)

3 原理

试料用盐酸、硝酸分解,过滤;残渣以氢氟酸除硅后(含氟试料除外),焦硫酸钾熔融。用氨水和氢氧化钾将铁、铝、钛等沉淀为氢氧化物,锰则以过硫酸铵氧化为水合二氧化锰与氢氧化物同时过滤除去,此时磷以磷酸铁形式同时被分离。

在 pH 值大于 12 时,加钙指示剂,用 EGTA 标准滴定溶液滴定钙。在 pH 值=10 时,用 EGTA 络合钙后,加铬黑 T 指示剂,用 CyDTA 标准滴定溶液滴定镁。

4 试剂与材料

分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水,符合 GB/T 6682 的规定。

- 4.1 焦硫酸钾。
- 4.2 过硫酸铵。
- 4.3 盐酸, ρ 1.19 g/mL。
- 4.4 盐酸, 1+1。
- 4.5 盐酸, 5+95。
- 4.6 硫酸, 1+1。



- 4.7 硝酸, ρ 1.42 g/mL。
 4.8 氢氟酸, ρ 1.15 g/mL。
 4.9 氢氧化钾溶液, 200 g/L, 贮于塑料瓶中。
 4.10 氢氧化钾溶液, 300 g/L, 贮于塑料瓶中。
 4.11 氨水, 1+1。
 4.12 氨水, 1+3。
 4.13 三乙醇胺, 1+3。
 4.14 硫酸镁溶液, 300 g/L。
 4.15 糊精溶液, 50 g/L。

将 5 g 糊精以适量水调成糊状, 倾入 100 mL 沸水中, 煮沸, 取下, 冷至室温。

4.16 氨水-氯化铵缓冲溶液

将 67.5 g 氯化铵溶于 250 mL 水中, 加 570 mL 氨水(ρ 0.90 g/mL)用水稀释至 1 000 mL, 混匀。

- 4.17 钙指示剂: 将 0.1 g [2-羟基-1-(2-羟基-4-磺酸基-1-萘偶氮)-3-萘甲酸] 与 10 g 预先在 105℃~110℃烘干的氯化钾研细混匀, 置于磨口瓶中贮存。
 4.18 铬黑 T 指示剂: 将 0.1 g 铬黑 T 与 10 g 预先在 105℃~110℃烘干的氯化钾研细混匀, 置于磨口瓶中贮存。
 4.19 钙标准溶液, 0.35 mg/mL。

称取 0.437 0 g 预先在 105℃~110℃干燥至恒量的碳酸钙基准物质, 置于 300 mL 烧杯中, 加入 100 mL 水, 盖上表皿, 沿杯嘴加入 10 mL 盐酸(4.4), 加热煮沸, 驱尽二氧化碳。取下, 冷却。移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 混匀。

4.20 镁标准溶液, 0.30 mg/mL。

称取 0.248 7 g 预先在 900℃~1 000℃灼烧至恒量的氧化镁基准物质, 置于 300 mL 烧杯中, 加入 100 mL 水, 盖上表皿, 沿杯嘴加入 10 mL 盐酸(4.4), 加热溶解。取下, 冷却。移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 混匀。

4.21 乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)标准滴定溶液, 0.01 mol/L。

配制: 称取 3.9 g EGTA 置于 500 mL 烧杯中, 加入 250 mL 热水, 低温加热, 在不断搅拌下, 滴加氢氧化钾溶液(4.10)至试剂完全溶解, 取下, 冷至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

标定: 移取 25.00 mL 钙标准溶液四份, 分别置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 水, 滴加 4 滴~5 滴硫酸镁溶液(4.14), 20 mL 氢氧化钾溶液(4.9)及适量钙指示剂(4.17), 用 EGTA 标准滴定溶液滴至溶液由酒红色变为纯蓝色即为终点。同时做空白试验。

若极差超过 0.05 mL 时, 应重新标定。

按式(1)计算 EGTA 标准滴定溶液对钙的滴定度:

$$T_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V - V_{01}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

T_1 ——EGTA 标准滴定溶液对钙的滴定度, 单位为克每毫升(g/mL);

C_1 ——钙标准溶液的浓度, 单位为克每毫升(g/mL);

V_1 ——所取钙标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V ——滴定时所耗 EGTA 标准溶液体积的平均值, 单位为毫升(mL);

V_{01} ——试剂空白所耗 EGTA 标准溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

4.22 环己二胺四乙酸(CyDTA)标准滴定溶液, 0.01 mol/L。

配制: 称取 3.7 g CyDTA, 置于 500 mL 烧杯中, 加入 250 mL 热水, 低温加热, 在不断搅拌下, 滴加

氢氧化钾溶液(4.10)至试剂全部溶解,取下,冷至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,稀至刻度,混匀。

标定:移取 20.00 mL 镁标准溶液四份,分别置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 水,10 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液(4.16),加入适量铬黑 T 指示剂(4.18),用 CyDTA 标准滴定溶液滴至溶液由紫红色变为纯蓝色即为终点。同时做空白试验。

若极差超过 0.05 mL 时,应重新标定。

按式(2)计算 CyDTA 标准滴定溶液对镁的滴定度:

$$T_2 = \frac{C_2 \times V_2}{V - V_{02}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

T_2 ——CyDTA 标准滴定溶液对镁的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

C_2 ——镁标准溶液的浓度,单位为克每毫升(g/mL);

V_2 ——所取镁标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——滴定时消耗 CyDTA 体积的平均值,单位为毫升(mL);

V_{02} ——试剂空白所耗 CyDTA 的体积,单位为毫升(mL)。

5 仪器

除非另有规定,所有移液管和容量瓶应符合 GB/T 12808 和 GB/T 12806 的规定。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

按照 GB/T 10322.1 进行取样和制样。一般试样粒度应小于 100 μm 。如试样中化合水或易氧化物含量高时,其粒度应小于 160 μm 。

6.2 预干燥试样的制备

充分混匀实验室试样,缩分法取样。按照 GB/T 6730.1 在 105℃±2℃下干燥试样。

7 分析步骤

7.1 测定次数

按照附录 A,对同一预干燥试样,至少独立测定两次。

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。本部分中,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。

7.2 试料量

称取 0.50 g 预干燥试样(6.2),精确至 0.000 1 g。

7.3 空白试验及验证试验

7.3.1 空白试验

随同试料做空白试验。

7.3.2 验证试验

随同试料分析同类型标准样品做验证试验。

7.4 测定

7.4.1 试料分解

7.4.1.1 一般试料分解

将试料(7.2)置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(4.3),盖上表面皿,低温加热微沸约 10 min,使酸可溶物分解完全。加 3 mL~5 mL 硝酸(4.7),于低温处蒸干。冷却,加 10 mL 盐酸(4.3),微热使可

溶性盐类溶解,加 50 mL 热水煮沸,用中速滤纸(加少许纸浆)过滤于 300 mL 烧杯中,用擦棒擦净杯壁,以热盐酸(4.5)洗净,并洗滤纸及残渣 3 次~4 次,再以热水洗 5 次~6 次,滤液作为主液保存。

7.4.1.2 烧结矿分解

将试料(7.2)置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(4.3),盖上表面皿,低温加热微沸约 10 min,使酸可溶物分解完全。加 3 mL~5 mL 硝酸(4.7),再加 5 mL 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)蒸发至冒浓厚白烟,直至呈湿盐状。冷却,加 10 mL 盐酸(4.3),微热使可溶性盐类溶解,加 50 mL 热水煮沸,用中速滤纸(加少许纸浆)过滤于 300 mL 烧杯中,用擦棒擦净杯壁,以热盐酸(4.5)洗净,并洗滤纸及残渣 3 次~4 次,再以热水洗 5 次~6 次,滤液作为主液保存。

7.4.1.3 含氟试料分解

将试料(7.2)置于 200 mL~300 mL 聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中,加入 20 mL 盐酸(4.3),盖上表面皿,低温加热微沸约 10 min,使酸可溶物分解完全。加 3 mL~5 mL 硝酸(4.7),再加 5 mL~10 mL 高氯酸(ρ 1.67 g/mL),加热蒸发至冒浓厚白烟,并保持约 5 min。冷却,以尽可能少的水冲洗杯壁,并继续加热至发生浓厚白烟,直至呈湿盐状。冷却,加 10 mL 盐酸(4.3),微热使可溶性盐类溶解,加 50 mL 热水煮沸,用中速滤纸(加少许纸浆)过滤于 300 mL 烧杯中,用擦棒擦净杯壁,以热盐酸(4.5)洗净,并洗滤纸及残渣 3 次~4 次,再以热水洗 5 次~6 次,滤液作为主液保存。

注:如试样含钡量大于 1.0%,当加入 50 mL 热水后,再加 0.5 mL(4.6)硫酸,煮沸,冷至室温,用中速滤纸(加少量纸浆)过滤于 300 mL 烧杯中。以下按相应步骤进行。

7.4.2 残渣处理

将残渣连同滤纸移入铂坩埚中,灰化,在 800℃左右灼烧 10 min~20 min,取出冷却,以水湿润残渣,加 2 滴~4 滴硫酸(4.6)、5 mL 氢氟酸(4.8),加热至硫酸烟冒尽。加 2 g~4 g 焦硫酸钾(4.1),由低温逐渐增至 650℃左右熔融 5 min~10 min,冷却,熔融物以适量热水浸取后并于主液中,并洗净铂坩埚。

注 1:含氟试料灼烧、冷却后直接加入焦硫酸钾。

注 2:如试样含氧化钡量大于 1.0%时,则须将熔融物以适量热水浸取于另一个 300 mL 烧杯中,并稀释至约 100 mL,加 2 mL 盐酸(4.4),加热至沸,室温下静置 2 h,用中速滤纸(加适量纸浆)过滤于主液中,并以温水洗烧杯及沉淀 3 次~4 次,滤液和洗液浓缩至 150 mL,加热至溶液清亮,使可能生成的硫酸钙沉淀完全溶解(这时如仍有少量硫酸钡析出,并无妨碍)。

7.4.3 分离

将合并后的溶液以热水稀释至约 150 mL,加热至溶液清亮,使熔融物及可能生成的硫酸钙沉淀完全溶解(钡量高时产生浑浊无妨)。煮沸,取下,在搅拌下滴加 5 mL 氨水(4.11)后,改滴加氢氧化钾溶液(4.10)至氢氧化物沉淀出现,再改用氨水(4.12)(含磷量高时滴加速度要缓慢)调节 pH 值至 5~6(以精密 pH 试纸检查,下同),加约 0.5 g 过硫酸铵(4.2)煮沸,使锰呈水合二氧化锰沉淀,并保持微沸约 10 min,以破坏过剩的过硫酸铵(如试样含锰量小于 0.1%,且不含稀土时,则不必除锰),继续调溶液 pH 值至 5~6,煮沸,取下,重新检查溶液 pH 值,如有下降,须再滴加少量氨水(4.12),使溶液保持 pH 值 5~6。立即以快速滤纸过滤,并以热硝酸铵溶液(1%)洗烧杯及沉淀各 2 次,滤液及洗液收集于 500 mL 容量瓶中(试样含稀土时,以 500 mL 烧杯承接)。

将滤纸展开,贴于原烧杯内壁,以热盐酸(4.5)将沉淀冲洗入烧杯中,补加 5 mL 盐酸(4.4),加热至沉淀溶解,以水稀释至约 150 mL,煮沸,按前述相同步骤再沉淀 1 次,过滤,洗净烧杯,并洗沉淀 4 次~5 次,滤液及洗液以原 500 mL 容量瓶承接(试样含稀土时,以原 500 mL 烧杯承接),弃去沉淀。溶液冷至室温,以水稀释至刻度,摇匀。

注 1:如含锰较高,发现难溶时,可加数滴亚硝酸钠(2%)助溶。

注 2:如试样含稀土,在合并后的溶液中加入 10 mL 氨水(4.11),煮沸,取下。待沉淀下降后,以快速滤纸过滤于 500 mL 容量瓶中,以温热硝酸铵溶液(1%)洗净烧杯及洗沉淀 5 次~6 次,弃去沉淀。以下按 7.4.3 相应步骤进行。

7.4.4 滴定

钙的测定:移取 100.0 mL 溶液,置于 300 mL 烧杯中,加 5 mL 三乙醇胺溶液(4.13),5 mL 糊精溶液(4.15),20 mL 氢氧化钾溶液(4.9)及适量钙指示剂(4.17),用 EGTA 标准滴定溶液(4.21)滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色即为滴定终点。

注 1:如试样中氧化镁≤3%,可不加糊精。
注 2:钙空白的测定,须预先加入 4 滴~5 滴硫酸镁溶液(4.14),然后加入相应的试剂,再滴定。

镁的测定:移取 100.0 mL 溶液,置于 300 mL 烧杯中,加 5 mL 三乙醇胺溶液(4.13),搅匀。加 EGTA 标准滴定溶液(4.21),其加入量等于滴定钙时所耗 EGTA 标准滴定溶液毫升数,并过量 0.5 mL,加 10 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液(4.16),加入适量铬黑 T 指示剂(4.18),用 CyDTA 标准滴定溶液(4.22)滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色即为滴定终点。

8 结果计算

8.1 钙和镁含量的计算

8.1.1 按式(3)计算钙含量 w_{Ca} (质量分数),数值以%表示:

$$w_{Ca}(\%) = \frac{T_1(V_1 - V_{01})}{m_1} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:
 T_1 ——EGTA 标准溶液对钙的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);
 V_1 ——滴定试料溶液消耗 EGTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_{01} ——滴定空白试液消耗 EGTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 m_1 ——分取试液所相当的试料量,单位为克(g)。

8.1.2 按式(4)计算镁含量 w_{Mg} (质量分数),数值以%表示:

$$w_{Mg}(\%) = \frac{T_2(V_2 - V_{02})}{m_2} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中:
 T_2 ——CyDTA 标准溶液对镁的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);
 V_2 ——滴定试料溶液消耗 CyDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_{02} ——滴定空白试液消耗 CyDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 m_2 ——分取试液所相当的试料量,单位为克(g)。

8.1.3 按式(5)和式(6)计算氧化钙、氧化镁百分含量:


$$w_{CaO} = 1.399\ 2 \times w_{Ca} \dots\dots\dots (5)$$
$$w_{MgO} = 1.658\ 3 \times w_{Mg} \dots\dots\dots (6)$$

8.2 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 1 和表 2 所列允许差。

表 1 钙含量的允许差 %

| 钙含量(质量分数) | 允许差 |
|------------|------|
| >1.5~5.0 | 0.15 |
| >5.0~10.0 | 0.20 |
| >10.0~15.0 | 0.25 |

表 2 镁含量的允许差 %

| 镁含量(质量分数) | 允许差 |
|-----------|------|
| 1.0~2.5 | 0.10 |
| >2.5~5.0 | 0.15 |
| >5.0 | 0.20 |

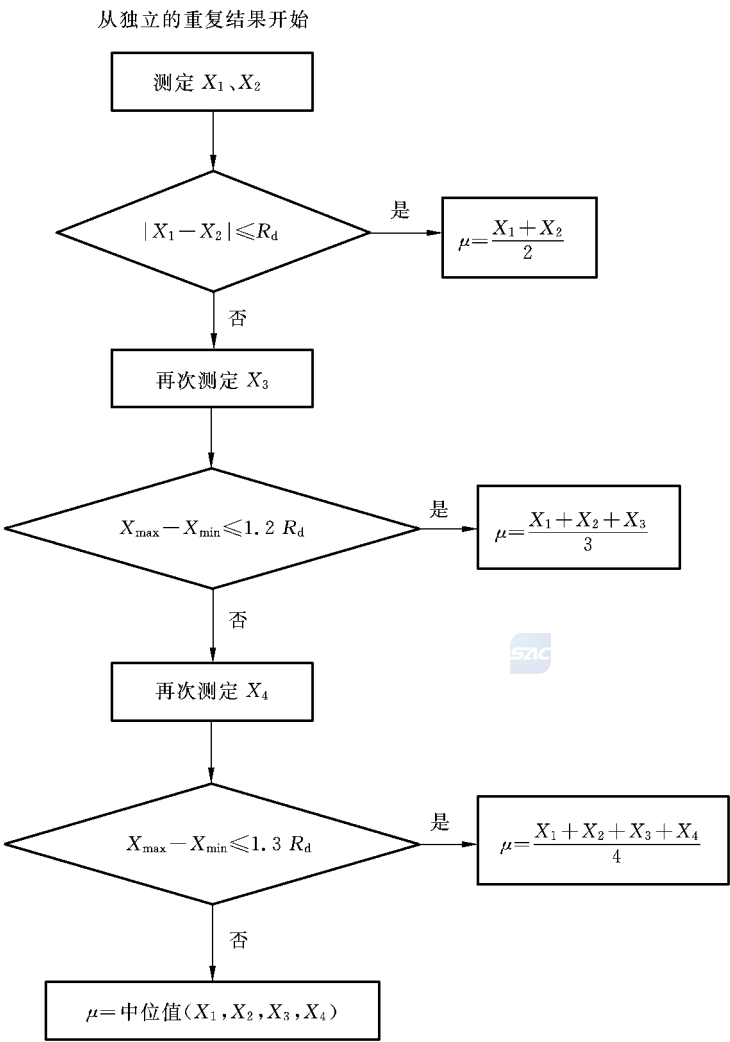
9 试验报告



试验报告应包括下列信息：

- a) 测试实验室名称和地址；
- b) 试验报告发布日期；
- c) 本部分的编号；
- d) 试样本身必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 标准样品名称和结果；
- g) 测定过程中存在的任何异常特性和在本部分中没有规定的可能对试样或标准样品的分析结果产生影响的任何操作。

附 录 A
(规范性附录)
试样分析值接受程序流程图



注：R_d 即表 1 和表 2 所列允许差。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铁矿石 钙和镁含量的测定
EGTA-CyDTA 滴定法

GB/T 6730.13—2007

*

中国标准出版社出版发行
北京西城区复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

<http://www.spc.net.cn>

<http://www.gb168.cn>

电话:(010)51299090、68522006

2007年11月第一版

*

书号:155066·1-30144

版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68522006



GB/T 6730.13—2007