

YB

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T 159.6—2015

代替 YB/T 159.6—1999

钛精矿(岩矿) 氧化钙和氧化镁含量 的测定 EGTA-CyDTA 滴定法

**Titanium concentrate(rock minerals)—Determination of calcium oxide and
magnesium oxide content—The EGTA-CyDTA titrimetric method**

2015-04-30 发布

2015-10-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

YB/T 159《钛精矿(岩矿)》分为以下 7 个部分:

- 第 1 部分 钛精矿(岩矿) 二氧化钛含量的测定 硫酸铁铵滴定法;
- 第 2 部分 钛精矿(岩矿) 全铁含量的测定 三氯化钛重铬酸钾滴定法;
- 第 3 部分 钛精矿(岩矿) 氧化亚铁含量的测定 重铬酸钾滴定法;
- 第 4 部分 钛精矿(岩矿) 磷含量的测定 钼磷钼蓝分光光度法;
- 第 5 部分 钛精矿(岩矿) 硫含量的测定 燃烧碘量法;
- 第 6 部分 钛精矿(岩矿) 氧化钙和氧化镁含量的测定 EGTA-CyDTA 滴定法;
- 第 7 部分 钛精矿(岩矿) 氧化钙和氧化镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法。

本部分为 YB/T 159 的第 6 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 YB/T 159.6—1999《钛精矿(岩矿)化学分析方法 EGTA-CyDTA 容量法测定氧化钙和氧化镁含量》，与 YB/T 159.6—1999 相比，主要技术变化如下：

- 本部分增加了“警告”说明和“试验报告”要求；
- 更新了规范性引用文件；
- 修改了取样和制样的要求，规定按照 GB/T 6730.1 和 GB/T 10322.1 的要求进行制取样；
- 本部分增加了“结果计算”要求及规范性附录 A。

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：国家冶金工业铁精矿质量监督检测中心、国家钒钛制品质量监督检验中心、金属矿产资源高效循环利用国家工程研究中心。

本部分主要起草人：曾申进、华绍广、罗云川、李波、朱江丽。

本部分所代替标准的历次发布情况：

- YB/T 159.6—1999。

钛精矿(岩矿) 氧化钙和氧化镁含量的测定

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

本部分规定了用 EGTA-CyDTA 滴定法测定氧化钙和氧化镁含量。

本部分适用于钛精矿(岩矿)中氧化钙和氧化镁含量的测定,测定范围(质量分数):氧化钙含量 0.50%~5.00%,氧化镁含量 1.00%~10.00%。

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 6730.1 铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单刻线容量瓶

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单刻线吸量管

3 原理

试料用过氧化钠-氢氧化钾熔融,稀盐酸浸取。于 pH=5~6,加过硫酸铵氧化后,再调至 pH 值为 4~5 分离铁、锰、铝等。用六次甲基四胺-铜试剂分离残留锰、铝和重金属等干扰元素。

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

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 过氧化钠。

4.2 氢氧化钾。

4.3 过硫酸铵。

4.4 盐酸,ρ₁ 1.19g/mL。

4.5 盐酸,1+3。

4.6 盐酸,1+1。

4.7 氢氧化钾溶液,250g/L,贮于塑料瓶中。

4.8 硫酸镁溶液,10g/L。

4.9 三乙醇胺溶液,1+3。

4.10 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(铜试剂),100g/L,用时现配。

4.11 六次甲基四胺溶液,100g/L。

4.12 氨水,1+1。

4.13 氨水-氯化铵缓冲溶液, pH≈10。将 67.5g 氯化铵溶于 250mL 水中,加 570mL 氨水(ρ0.90g/mL),用水稀释至 1000mL,混匀。

4.14 氧化钙标准溶液,称取 0.4462g 预先在 105℃~110℃干燥至恒量的碳酸钙基准试剂,置于 400mL 烧杯中。加入 100mL 水,盖上表皿,沿杯嘴加入 10mL 盐酸(见 4.6),加热煮沸,驱尽二氧化碳,取下,冷却,移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1mL 含 0.25mg 氧化钙。

4.15 氧化镁标准溶液,称取 0.2500g 预先在 800℃灼烧至恒量的氧化镁基准试剂,置于 400mL 烧杯中,加入 100mL 水,盖上表皿,沿杯嘴加入 10mL 盐酸(见 4.6),加热溶解,取下,冷却,移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1mL 含 0.25mg 氧化镁。

4.16 乙二醇二乙醚二乙胺四乙酸(EGTA)标准溶液。

4.16.1 配制

称取 1.9g EGTA 置于 500mL 烧杯中,加入 200mL 热水,低温加热,在不断搅拌下,滴加氢氧化钾溶液(4.7)至试剂完全溶解,取下,冷至室温。移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4.16.2 标定

移取 25.00mL 氧化钙标准溶液(见 4.14)3 份,分别置于 250mL 锥形瓶中,加入 50mL 水,滴加 4~5 滴硫酸镁溶液(见 4.8),20mL 氢氧化钾溶液(见 4.7)及适量钙指示剂(见 4.18),用 EGTA 标准溶液(见 4.16)滴至溶液由酒红色变为纯蓝色即为终点。同时作空白扣除。极差大于 0.05mL 时,应重新标定。

按式(1)计算 EGTA 标准溶液对氧化钙的滴定系数:

$$K_1 = \frac{c_1 V_1}{V - V_{01}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

K_1 ——1.00mL EGTA 标准溶液相当的氧化钙量,单位为克每毫升(g/mL);

c_1 ——氧化钙标准溶液的浓度,单位为克每毫升(g/mL);

V_1 ——所取氧化钙标准溶液的体积,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)。

4.17 环己二胺四乙酸(CyDTA)标准溶液。

4.17.1 配制

称取 1.8g CyDTA,置于 500mL 烧杯中,加入 200mL 热水,低温加热,在不断搅拌下,滴加氢氧化钾溶液(见 4.7)至试剂全部溶解,取下,冷至室温。移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4.17.2 标定

移取 20.00mL 氧化镁标准溶液(见 4.15)3 份,分别置于 250mL 锥形瓶中加 50mL 水,10mL 氨水-氯化铵缓冲溶液(见 4.13),加入 1 滴~2 滴铬黑 T 指示剂(见 4.19),用 CyDTA 标准溶液(见 4.17)滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色即为终点。同时作空白扣除。极差大于 0.05mL 时,应重新标定。

按式(2)计算 CyDTA 标准溶液对氧化镁的滴定系数:

$$K_2 = \frac{c_2 V_2}{V - V_{02}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

K_2 ——1.00mL CyDTA 标准溶液相当的氧化镁量,单位为克每毫升(g/mL);

c_2 ——氧化镁标准溶液的浓度,单位为克每毫升(g/mL);

V_2 ——所取氧化镁标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——滴定时所耗 CyDTA 标准溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);

V_{02} ——试剂空白所耗 CyDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

4.18 钙指示剂。

将 0.1g 钙指示剂[2-羟基-1-(2-羟基-4-磺酸基-1-萘偶氮)3-萘甲酸]与 10g 预先在 100℃~110℃烘干的氯化钾研细,混匀。

4.19 铬黑 T 指示剂,10g/L。

称取 0.2g 铬黑 T 用 5mL 乙醇溶解后,再加入 15mL 乙醇胺,混匀。

5 仪器

5.1 吸量管和容量瓶应是符合 GB/T 12808 和 GB/T 12806 的规定。

5.2 银坩埚,容积 30mL。

5.3 箱式电阻炉,可调温度 500℃~1000℃。

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

按照 GB/T 6730.1 在 105℃ \pm 2℃下干燥试样。

7 分析步骤

7.1 测定次数

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。

7.2 试料量

称取 0.40g 试样,精确至 0.0001g。

7.3 空白试验

随同试料做空白试验,所用试剂须取自同一试剂瓶。

7.4 验证试验

随同试料分析同类型标准样品做验证试验。

7.5 测定

7.5.1 试料的分解

称取 5g 氢氧化钾(见 4.2)置于 30mL 银坩埚中,加热熔化散开,冷却。将试料(见 6.2)置于坩埚内,加约 1g 过氧化钠(见 4.1),在 650℃~700℃箱式电阻炉中熔融 10min~15min,取出,冷却。

7.5.2 分离

用滤纸擦净坩埚外壁,置于 400mL 烧杯中,盖上表皿,沿杯嘴加入 80mL 盐酸(见 4.5),浸取熔融物,用热水洗出坩埚,煮沸 2min,取下,稍冷。调整溶液的体积为 100mL~120mL,在搅拌下加 4mL 氨水溶液(见 4.12),再用氢氧化钾溶液(见 4.7)调至有沉淀出现时改用氨水(见 4.12)和盐酸(见 4.6)仔细调至 pH 值为 5~6(用精密 pH 试纸检查,以下同),加约 0.5g 过硫酸铵(见 4.3)煮沸,并保持微沸 5min~8min,取下稍冷,用氨水(见 4.12)和盐酸(见 4.6)仔细调节溶液至 pH 值为 4~5,冷却至室温。

将溶液和沉淀移入 200mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。用快速定量滤纸干过滤。

取 100.0mL 滤液置于 250mL 容量瓶中,加入 10mL 六次甲基四胺溶液(见 4.11)、10mL 铜试剂(见 4.10)。摇动 1min,放置 30min(每间隔 10min 摇动 1min)。用水稀释至刻度,摇匀,用慢速定量滤纸干过滤于 300mL 烧杯中。

7.5.3 滴定

7.5.3.1 氧化钙的滴定:移取 100.0mL 滤液,置于 300mL 烧杯中,加 5mL 三乙醇胺溶液(见 4.9),20mL 氢氧化钾溶液(见 4.7)及适量钙指示剂(见 4.18)。用 EGTA 标准溶液(见 4.16)滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色即为滴定终点,记下滴定体积 V_3 。在滴定空白时,须预先加入 4 滴~5 滴硫酸镁溶液(见 4.8),然后加入相应的试剂,再滴定。

7.5.3.2 氧化镁的滴定:移取 100.0mL 滤液,置于 300mL 烧杯中,加 5mL 三乙醇胺溶液(见 4.9),搅匀。加 EGTA 标准溶液(见 4.16),其加入量等于滴定钙时所耗 EGTA 标准溶液体积,并过量 0.6mL,加 10mL 氨水-氯化铵缓冲溶液(见 4.13),加入 1 滴~2 滴铬黑 T 指示剂(见 4.19),用 CyDTA 标准溶液(见 4.17)滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色即为滴定终点,记下滴定体积 V_4 。

8 结果计算

8.1 氧化钙和氧化镁含量的计算

8.1.1 氧化钙含量的计算

按式(3)计算氧化钙含量(w_{CaO}),以质量百分数表示:

$$w_{CaO}(\%) = \frac{K_1 \times (V_3 - V_{03})}{r \times m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

K_1 ——1.00mL EGTA 标准溶液相当于氧化钙的量,单位为克每毫升(g/mL);

V_3 ——滴定试料溶液消耗 EGTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{03} ——滴定空白试液消耗 EGTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

r ——分取试液比;

m ——试料量,单位为克(g)。

8.1.2 氧化镁含量的计算

按式(4)计算氧化镁含量(w_{MgO}),以质量百分数表示:

$$w_{MgO}(\%) = \frac{K_2 \times (V_4 - V_{04})}{r \times m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

K_2 ——1.00mL CyDTA 标准溶液相当于氧化镁的量,单位为克每毫升(g/mL);

V_4 ——滴定试料溶液消耗 CyDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{04} ——滴定空白试液消耗 CyDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

r ——分取试液比;

m ——试料量,单位为克(g)。

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 1 和表 2 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 1 和表 2 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,表示至小数后两位数字。

9 允许差

分析结果的差值应不大于表 1 和表 2 所列允许差。

表 1 氧化钙含量的允许差 %(质量分数)

氧化钙量	允许差
0.50~1.00	0.08
>1.00~3.00	0.15
>3.00~5.00	0.20

表 2 氧化镁含量的允许差 %(质量分数)

氧化镁量	允许差
1.00~5.00	0.25
>5.00~10.00	0.30

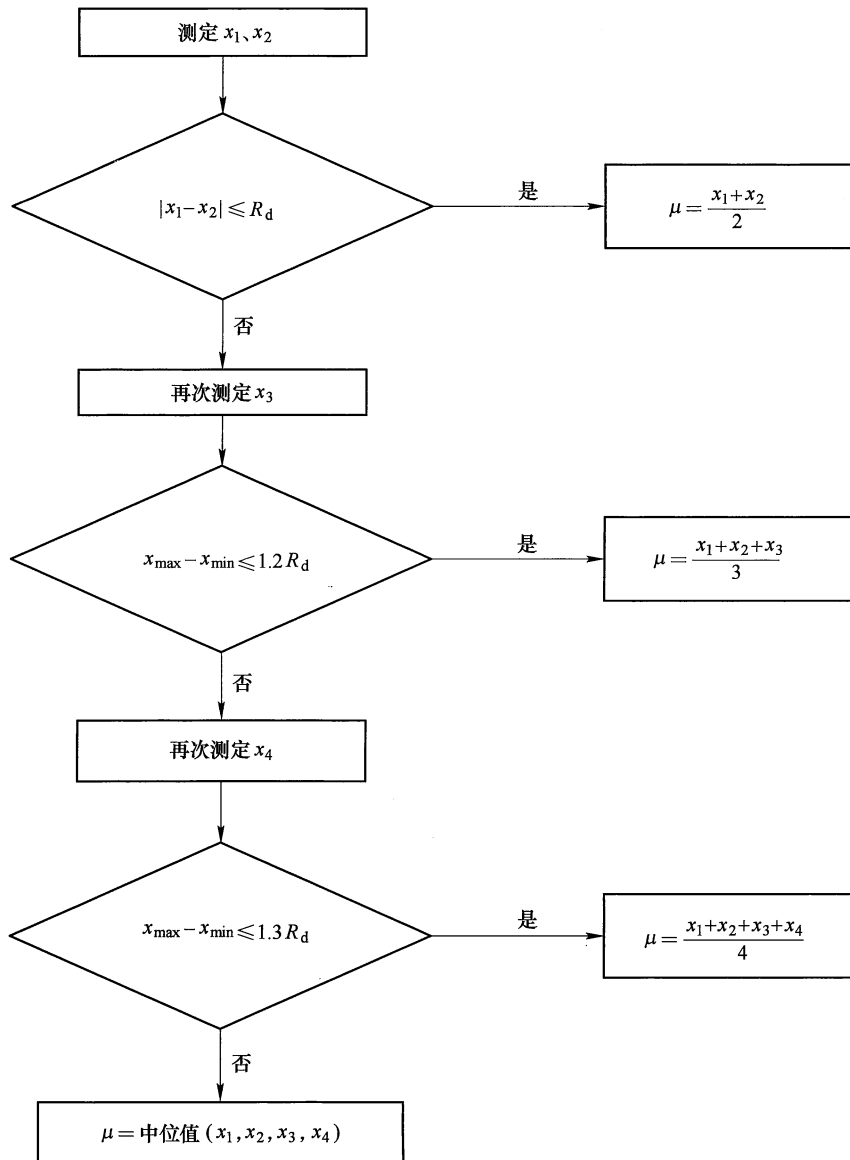
10 试验报告

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

从独立的重复结果开始



注： R_d 即表 1 和表 2 所列允许差。

图 A.1 试样分析值接受程序流程图

中华人民共和国黑色冶金
行 业 标 准
钛精矿(岩矿) 氧化钙和氧化镁含量
的测定 EGTA-CyDTA 滴定法

YB/T 159.6—2015

*

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

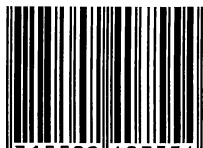
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 17 千字
2015 年 9 月第一版 2015 年 9 月第一次印刷

*

统一书号:155024·0755 定价:25.00 元

155024·0755



9 715502 407554 >