



中华人民共和国国家标准

GB/T 24221—2009

铬矿石 钙和镁含量的测定 EDTA 滴定法

Chromium ores—Determination of calcium and magnesium contents—
EDTA titrimetric method

(ISO 5975:1983, MOD)

2009-07-15 发布

2010-04-01 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

本标准修改采用 ISO 5975:1983《铬矿石 钙和镁含量的测定 EDTA 滴定法》(英文版),为了方便比较,在附录 A 中列出了本国家标准条款和国际标准条款的对照一览表。

考虑到实际操作过程中的需要,本标准在采用国际标准时进行了修改。这些技术性差异用垂直单线标识在它们所涉及的条款的页边空白处。在附录 B 中给出了技术性差异及其原因的一览表以供参考。

本标准与 ISO 5975:1983 相比较,主要做了如下修改:

- 在“2 规范性引用文件”中用国家标准代替对应的国际标准;
- 7.4.1 条款增加了灼烧时间要求;
- 7.5 条款用六次甲基四胺和铜试剂代替了氨水分离干扰元素;
- 7.6 条款用钙黄绿素和百里酚酞混合指示剂代替了钙黄绿素指示剂;
- 增加了“6 取样和制样”条款;
- 增加了“7.1 测定次数”条款;
- 增加了“10 试验报告”条款。

本标准的附录 A 和附录 B 是资料性附录。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国生铁及铁合金标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:中华人民共和国天津出入境检验检疫局、冶金工业信息标准研究院、宁波检验检疫科学技术研究院。

本标准主要起草人:魏红兵、杨丽飞、谷松海、王振坤、马德起、苏明跃、陈少鸿、陈自斌。

铬矿石 钙和镁含量的测定 EDTA 滴定法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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律法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了 EDTA 滴定法测定铬矿石中钙和镁含量。

本标准适用于铬矿石中钙和镁含量的测定。测定范围(质量分数)：钙 0.1%~3.20%，镁 3.0%~12.00%，本标准应遵守 GB/T 24228 的有关规定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。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标准，然而，鼓励根据本标准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标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)

GB/T 12805 实验室玻璃仪器 滴定管(GB/T 12805—1991, neq ISO 385:1984)

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(GB/T 12806—1991, eqv ISO 1042:1983)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(GB/T 12808—1991, eqv ISO 648:1977)

GB/T 24228 铬矿石和铬精矿 化学分析方法 通则(GB/T 24228—2009, ISO 6629:1981, MOD)

GB/T 24220 铬矿石 分析样品中湿存水的测定 重量法(GB/T 24220—2009, ISO 6129:1981, MOD)

GB/T 24243 铬矿石 采取份样(GB/T 24243—2009, ISO 6153:1989, IDT)

ISO 6154 铬矿石 样品制备

3 原理

试剂用硝酸、高氯酸分解。对于难分解铬矿石，过滤，未溶残渣灰化后用氢氟酸处理，碳酸钠熔融，将熔融液与主液合并。以铬酰氯蒸馏形式除去铬。用六次甲基四胺、铜试剂沉淀分离铁、钛、铝等干扰元素。移取部分试液，以钙黄绿素和百里酚酞为混合指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定钙(pH≥12.5)。移取第二部分试液，以铬黑 T 为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定钙镁总量(pH10)。用差减法计算镁含量。

4 试剂

除非另有说明，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 碳酸钠，无水或在 500℃ 預約燒至恒重。

4.2 氯化钾。

4.3 六次甲基四胺。

4.4 盐酸， $\rho=1.19$ g/mL。

4.5 盐酸，1+1。

- 4.6 盐酸, 1+3。
 4.7 盐酸, 1+100。
 4.8 硝酸, ρ 1.40 g/mL。
 4.9 高氯酸, ρ 1.67 g/mL。
 4.10 氢氟酸, ρ 1.13 g/mL。
 4.11 硫酸, 1+1。
 4.12 氨水, ρ 0.91 g/mL。
 4.13 乙醇, 精馏。
 4.14 氢氧化钠溶液, 400 g/L, 用预先煮沸 30 min 的冷蒸馏水制备新溶液。
 4.15 硫酸镁溶液, 0.025 mol/L。

称取 3.009 3 g 预先在 220 °C ± 10 °C 烘至恒重的硫酸镁, 溶解于水中, 转移至 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 混匀。

- 4.16 氯化镁溶液, 0.025 mol/L。

称取 0.607 7 g 光谱纯金属镁置于 400 mL 烧杯中, 缓慢加入 60 mL ~ 70 mL 盐酸溶液(4.6), 使镁全部溶解, 冷却, 转移至 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 混匀。

- 4.17 重铬酸钾溶液, 5 g/L。
 4.18 铜试剂溶液, 20 g/L, 现用现配。
 4.19 缓冲溶液, pH 值为 10。

称取 68 g 氯化铵溶解于 400 mL 水中, 加入 570 mL 氨水(4.12)以水稀释至 1 000 mL, 混匀。

- 4.20 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液, 0.025 mol/L。

- 4.20.1 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液的配制

称取 9.3 g EDTA 置于 400 mL 烧杯中, 加入 250 mL ~ 300 mL 水, 于 50 °C ~ 60 °C 加热溶解。过滤于 1 000 mL 容量瓶中。用水稀释至刻度, 混匀。

- 4.20.2 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液的标定

移取 20.00 mL 硫酸镁溶液(4.15)或氯化镁溶液(4.16)于 500 mL 锥形瓶中, 用水稀释至 100 mL, 加入 30 mL 缓冲溶液(4.19), 2 mL 重铬酸钾溶液(4.17)及 0.1 g ~ 0.15 g 铬黑 T 指示剂(4.25)在不断搅拌下用 EDTA 标准溶液(4.20.1)缓慢滴定至溶液由酒红色变为蓝色为终点。建议将该滴定过的溶液留用作为滴定终点判断的参比溶液。同时做试剂空白试验。

按式(1)计算 EDTA 标准溶液对镁的滴定度:

$$T_{Mg} = \frac{m_1 \times 20.00}{V_1 - V_2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

T_{Mg} ——1 mL EDTA 标准溶液(4.20)相当于镁的质量, 单位为克每毫升(g/mL);

m_1 ——1 mL 硫酸镁溶液(4.15)或氯化镁溶液(4.16)中镁的质量, 单位为克(g);

V_1 ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液(4.20)的体积, 单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定空白试验溶液时消耗 EDTA 标准溶液(4.20)的体积, 单位为毫升(mL)。

按式(2)计算 EDTA 标准溶液对钙的滴定度:

$$T_{Ca} = 1.648 5 \times T_{Mg} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

T_{Ca} ——1 mL EDTA 标准溶液(4.20)相当于钙的质量, 单位为克每毫升(g/mL);

1.648 5——镁换算成钙的系数。

- 4.21 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液, 0.012 5 mol/L。

移取 250 mL EDTA 标准溶液(4.20)于 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

4.22 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液, 0.005 mol/L。

移取 100 mL EDTA 标准溶液(4.20)于 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

4.23 孔雀绿溶液($C_{23}H_{25}ClN_2$), 2 g/L 的乙醇溶液(4.13)。

4.24 钙黄绿素($C_{30}H_{28}N_2O_{13}$)和百里酚酞($C_{28}H_{30}O_3$)混合指示剂, 0.1 g 钙黄绿素、0.1 g 百里酚酞与 10 g 氯化钾混合并于研钵内研细。

4.25 铬黑 T 指示剂($C_{20}H_{12}N_2Na_2O_8S$), 0.1 g 铬黑 T 指示剂与 10 g 氯化钾混合并于研钵内研细。

5 仪器

实验室常用设备仪器。滴定管、单标线容量瓶和单标线吸量管应分别符合 GB/T 12805、GB/T 12806 和 GB/T 12808 的规定。

光电滴定计、实验室常规玻璃滴定管及其他合适的手动、自动滴定仪均可使用。

6 取样和制样

6.1 实验室样品

分析用实验室样品应按 GB/T 24243、ISO 6154 进行取样和制样, 粒度应小于 100 μm 。

6.2 预干燥试样的制备

将实验室样品充分混合, 采用份样缩分法取样。按照 GB/T 24220 中的规定, 将试样在 105 $^{\circ}\text{C}$ ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行干燥至少 1 h。

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 2 次。

注: “独立”一词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

称取约 0.25 g 试料(6.2), 准确至 0.000 2 g。

7.3 空白试验和验证试验

按照所有的分析步骤随同试料进行空白试验, 同时分析同类型标准样品做验证试验。

7.4 试料的分解

7.4.1 将试料(7.2)置于 250 mL 烧杯中, 用少许水润湿试料(7.2), 加入 5 mL 硝酸(4.8)和 50 mL 高氯酸(4.9)盖上表面皿, 加热至出现高氯酸浓白烟。

加热使高氯酸烟雾保持 10 min ~ 15 min, 冷却, 用水冲洗烧杯壁及表面皿, 再次加热至高氯酸烟雾出现, 继续加热 10 min ~ 15 min。重复上述操作直至试料充分溶解。

7.4.2 当试料难以完全溶解的情况下, 向烧杯中加入 5 mL ~ 10 mL 盐酸(4.4), 30 mL ~ 40 mL 水, 加热至盐类溶解。用盛有少量无灰纸浆的中速滤纸过滤残渣, 用热盐酸溶液(4.7)洗涤滤纸上的残渣 10 次 ~ 12 次, 再用温水洗涤滤纸, 直到不呈现酸性为止。将洗涤液与滤液合并, 并作为主液保留。

将不溶残渣与滤纸置于铂坩锅中, 干燥、灰化, 并于 800 $^{\circ}\text{C}$ ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 10 min ~ 20 min。取出冷却, 滴加几滴水润湿残渣, 加入 3 滴 ~ 4 滴硫酸(4.11), 2 mL ~ 3 mL 氢氟酸(4.10), 加热至完全除去硫酸, 在 700 $^{\circ}\text{C}$ ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 10 min ~ 20 min。

取出冷却, 加入 3 g ~ 4 g 碳酸钠(4.1), 在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ ~ 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融 10 min ~ 20 min。用 20 mL ~ 30 mL 热盐酸(4.7)浸出熔块, 将此溶液与主液合并。

7.5 测试溶液的制备

将 7.4 所得溶液(7.4.1, 7.4.2)蒸发至高氯酸烟出现。

移开表面皿沿烧杯壁小心逐滴加入盐酸(4.4),直至铬酰氯棕黄色烟雾停止释放为止,此时铬被还原为三价。盖上表面皿继续加热溶液至铬完全被氧化,重复蒸馏铬酰氯除去大量的铬(直到溶液接近无色为止),蒸发溶液至近干。

加入 5 mL~7 mL 盐酸(4.4)和 30 mL~40 mL 水,加热使盐类溶解。冷却,用水洗烧杯壁及表面皿。

用热水将溶液稀释至 80 mL~100 mL,边搅拌,边滴加氢氧化钠溶液(4.14)至溶液刚好析出沉淀,再滴加盐酸(4.5)至沉淀刚好溶解,加入 3 g 六次甲基四胺(4.3)混匀,在充分搅拌下,加入 25 mL 铜试剂溶液(4.18),冷却至室温,移入 250 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀,干过滤,弃去初流滤液。

7.6 钙含量的测定

移取 100.00 mL 测试液(7.5)于 500 mL 锥形瓶中,加入 3 滴或 4 滴孔雀绿溶液(4.23),在剧烈搅拌下,分多次加入少量氢氧化钠溶液(4.14)直至溶液无色并过量 8 mL~10 mL,用水稀释至 200 mL~250 mL,加入 0.1 g~0.15 g 钙黄绿素和百里酚酞混合指示剂(4.24),用 EDTA 标准溶液目视判定法滴定或使用光电滴定计滴定。当钙含量范围为 0.1%~1.0%(质量分数)时,使用 EDTA 溶液(4.22);当钙含量大于 1.0%(质量分数)时,使用 EDTA 溶液(4.21),直到溶液由荧光绿色消失变成亮紫色为终点。

注:电位滴定仪的操作应遵循操作说明。

7.7 钙和镁含量的测定

移取 100.00 mL 测试液(7.5)于 500 mL 锥形瓶中,加入 30 mL 缓冲溶液(4.19),2 mL 重铬酸钾溶液(4.17),100 mL~150 mL 水及 0.1 g~0.15 g 铬黑 T 指示剂(4.25),在不断搅拌下,用 EDTA 标准溶液(4.20)滴定至溶液由酒红色变成蓝色为终点。建议样品滴定过程的颜色变化与参比溶液(4.20.2)的颜色相比较,以获得准确的终点。

8 结果计算

8.1 钙含量的计算

按式(3)计算钙含量 $w(\text{Ca})$ (质量分数),用百分数表示(%):

$$w(\text{Ca}) = \frac{(V_3 - V_4) \times f \times T_{\text{Ca}} \times 100}{m_2} \times K \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V_3 ——测定钙含量(7.6)所消耗的 EDTA 标准溶液(4.21 或 4.22)的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——滴定钙含量相应空白试验溶液所消耗的 EDTA 标准溶液(4.21 或 4.22)的体积,单位为毫升(mL);

f ——0.005 mol/L 或 0.012 5 mol/L 的 EDTA 标准溶液转换为 0.025 mol/L 的 EDTA 标准溶液的系数;

在 0.005 mol/L EDTA 标准溶液的情况下, $f=0.2$;

在 0.012 5 mol/L EDTA 标准溶液的情况下, $f=0.5$;

T_{Ca} ——按照 4.20.2 计算出的 EDTA 标准溶液(4.20.1)对钙的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

m_2 ——测定钙含量(7.6)所分取试液相当的试料量,单位为克(g);

K ——以干态计的钙含量的换算因子。

8.2 镁含量的计算

按式(4)计算镁含量 $w(\text{Mg})$ (质量分数),用百分数表示(%):

$$w(\text{Mg}) = \frac{[(V_2 - V_6) - (V_3 - V_4) \times f] \times T_{\text{Mg}} \times 100}{m_2} \times K \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

V_2 ——测定钙含量(7.6)所消耗的 EDTA 标准溶液(4.21 或 4.22)的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定钙含量相应空白试验溶液所消耗的 EDTA 标准溶液(4.21 或 4.22)的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定钙和镁含量(7.7)所消耗的 EDTA 标准溶液(4.20)的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——滴定钙和镁含量时相应空白试验溶液所消耗的 EDTA 标准溶液(4.20)的体积,单位为毫升(mL);

f ——0.005 mol/L 或 0.012 5 mol/L EDTA 标准溶液转换为 0.025 mol/L EDTA 标准溶液的系数;

在 0.005 mol/L EDTA 标准溶液的情况下, $f=0.2$;

在 0.012 5 mol/L EDTA 标准溶液的情况下, $f=0.5$;

T_{Mg} ——按照 4.20.2 计算出的 EDTA 标准溶液(4.20.1)对镁的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

m_2 ——测定钙含量(7.6)所分取试液相当的试料量,单位为克(g);

K ——以干态计的镁含量的换算因子。

8.3 由钙含量换算成氧化钙含量的转换公式

按式(5)将试样中钙含量换算成氧化钙含量 $w(\text{CaO})$ (质量分数),用百分数表示(%):

$$w(\text{CaO}) = 1.399\ 2 \times w(\text{Ca}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

8.4 由镁含量换算成氧化镁含量的转换公式

按式(6)将试样中镁含量换算成氧化镁含量 $w(\text{MgO})$ (质量分数),用百分数表示(%):

$$w(\text{MgO}) = 1.658\ 3 \times w(\text{Mg}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

9 允许差

两个独立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
0.10~0.20	0.03
>0.20~0.40	0.04
>0.40~0.80	0.06
>0.80~1.60	0.10
>1.60~3.20	0.16

表 2 镁含量的允许差

%

镁含量(质量分数)	允许差
3.00~6.00	0.25
>6.00~12.00	0.30
>12.00	0.35

10 试验报告

试验报告应包括下列信息:

- 测试实验室名称和地址;
- 试验报告发布日期;
- 本标准的编号;
- 试样本身必要的详细说明;
- 分析结果;
- 测定过程中存在的任何异常特性和在本标准中没有规定的可能对试样的分析结果产生影响的任何操作。

附 录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 ISO 5975:1983 章条编号对照

表 A.1 给出了本标准章条编号与 ISO 5975:1983 章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ISO 5975:1983(E)章条编号对照一览表

本标准章条编号	对应的国际标准章条编号
4.3	—
4.4	4.5
4.5	—
4.6	4.10
4.7	4.11
4.8	4.3
4.9	4.4
4.10	4.6
4.11	4.12
4.12	4.7
4.13	4.9
4.18	—
4.19	4.21
4.20	4.18
4.21	4.19
4.22	4.20
4.23	4.22
4.24	—
4.25	4.24
6	—
7.1	—
7.2	6.1
7.3	4.18.2 第 3 段
7.4	6.2
7.5	6.3
7.6	6.4
7.7	6.5
8	7
10	—
附录 A	—
附录 B	—

注：表中的章条以外的本标准其他章条编号与 ISO 5975:1983 均相同且内容相对应。

附录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 5975:1983 技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 5975:1983 的技术性差异及其原因的一览表。

表 B.1 本标准与 ISO 5975:1983 技术性差异及其原因一览表

本标准的章条编号	技术性差异	原因
5	增加“实验室常规玻璃滴定管及其他合适的手动、自动滴定仪均可使用”	以适应我国大多数实验室使用本标准,且与7.6中“目视判断法滴定或使用光电滴定计滴定”表述一致。
7.4.2	第二段中增加灼烧时间“10 min~20 min”;第三段中“加入 1 g~2 g 碳酸钠(4.1)”改为“加入 3 g~4 g 碳酸钠(4.1)”,增加灼烧时间“10 min~20 min”。	增加可操作性,并减少操作误差。
7.5	第四段中“加入 5 mL 过硫酸铵溶液,滴加氨水直至氨味持续出现为止,再加入 2 mL~3 mL 过量的氨水。加热溶液及沉淀分解过硫酸铵。当氨味消失时,加入氨水直到氨味出现,沉降沉淀,用中性滤纸过滤,用热氨水洗涤沉淀 5 次~6 次。保留滤液及洗涤液,作为主液。用 40 mL~50 mL 热盐酸(4.7)溶解滤纸中的沉淀,滤液收集于产生沉淀的烧杯中。用热盐酸(4.7)洗涤滤纸 10 次~12 次。加入 5 mL 过硫酸铵溶液,滴加氨水直至氨味持续出现为止,再加入 2 mL~3 mL 过量的氨水。加热煮沸该溶液并保持沸腾,以分解过硫酸铵。当氨味消失时,加入氨水直到氨味出现。放置沉淀,用中性滤纸过滤,用热氨水洗沉淀及烧杯 5 次~6 次。将该溶液与主液合并。将合并液蒸发至 100 mL~150 mL”改为“边搅拌,边滴加氢氧化钠溶液(4.14)至溶液刚好析出沉淀,再滴加盐酸(4.5)至沉淀刚好溶解,加入 3 g 六次甲基四胺(4.3)混匀,在充分搅拌下,加入 25 mL 铜试剂溶液(4.18),冷却至室温”。	增加可操作性,并减少操作误差。
7.6	“钙黄绿色指示剂”改为“钙黄绿色和百里酚酞混合指示剂(4.24)”。	增加可操作性,并减少操作误差。