

铁矿石化学分析方法
氟盐取代络合容量法测定铝量

Methods for chemical analysis of iron ores
The fluoride replacement complexometric method
for the determination of aluminum content

UDC 622.341.1
:543.06

GB 6730.11—86

代替 GB 1365—78

本标准适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中铝量的测定。测定范围：0.25～7.5%。
本标准遵守GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

试样用盐酸、硝酸、高氯酸（或硫酸）分解，过滤，滤液以甲基异丁基酮萃取除去大部分铁；残渣用氢氟酸挥散硅后，用焦硫酸钠熔融。用六次甲基四胺沉淀铝、钛、铁等，在EDTA存在下，以氢氧化物分离除去钛、铁、稀土等。分取部分溶液，调至pH6.0，煮沸使铝及残留离子和EDTA络合，以二甲酚橙为指示剂，用氯化锌溶液回滴过量的EDTA。再加入氟化钠，煮沸置换铝—EDTA络合物中的EDTA，用氯化锌标准溶液滴定置换出的EDTA，借此测定铝量。

2 试剂

- 2.1 氯化铵。
- 2.2 焦硫酸钠。
- 2.3 盐酸（ ρ 1.19g/ml）。
- 2.4 盐酸（5 + 3）。
- 2.5 盐酸（1 + 1）。
- 2.6 盐酸（1 + 2）。
- 2.7 盐酸（5 + 95）。
- 2.8 盐酸（2 + 98）。
- 2.9 硝酸（ ρ 1.42g/ml）。
- 2.10 高氯酸（ ρ 1.67g/ml）。
- 2.11 氢氟酸（ ρ 1.15g/ml）。
- 2.12 硫酸（1 + 1）。
- 2.13 硫酸（1 + 99）。
- 2.14 氢氧化铵（1 + 1）。
- 2.15 乙醇。
- 2.16 甲基异丁基酮。
- 2.17 氢氧化钠溶液（50%）。
- 2.18 氢氧化钠溶液（20%）。
- 2.19 氢氧化钠溶液（1%）。
- 2.20 六次甲基四胺溶液（25%）。
- 2.21 氯化铵洗液（2%）：每100ml洗液加1～2滴氢氧化铵（2.14）。

2.22 氟化钠溶液 (4%)。

2.23 高锰酸钾溶液 (2%)。

2.24 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液 $C(C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O) = 0.2 \text{ mol/l}$ 。

2.25 氯化锌溶液 $C_1(ZnCl_2) = 0.2 \text{ mol/l}$ 。

2.26 亚铁溶液 ($1 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{ml}$)：称取0.702 g 硫酸亚铁铵 $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 置于150 ml 烧杯中，以硫酸 (5 + 95) 溶解，移入100 ml 容量瓶中，并以硫酸 (5 + 95) 稀释至刻度，混匀。此溶液不宜久置。

2.27 乙酸—乙酸铵缓冲溶液 ($\text{pH} 6.0 \pm 0.2$)：称取300 g 乙酸铵，溶于500 ml 水中，过滤，加12.3 ml 冰乙酸，以水稀释至1000 ml。按下述方法调节 pH 值：

取10 ml 上述溶液置于150 ml 烧杯中，加100 ml 水搅匀，以 pH 计测量 pH 值，若 pH 不等于 6.0 ± 0.2 ，可用乙酸 (1 + 1) 和氢氧化铵 (2.11) 调节缓冲溶液。再取出10 ml 缓冲溶液，稀释，测量 pH 值。如此反复进行，直到 $\text{pH} 6.0 \pm 0.2$ 。

2.28 甲基橙指示剂 (0.1%)。

2.29 二甲酚橙指示剂 (0.1%)：贮于棕色瓶中，放置时间不易超过 3 d。

2.30 锌标准溶液 $C_2(ZnO) = 0.02$ 或 0.01 mol/l ：称取1.6276 g 或 0.8138 g 预先在 $160 \sim 170^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 的氧化锌 (基准试剂)，分别置于300 ml 烧杯中，以水润湿，加入20 ml 盐酸 (2.5)，缓慢加热溶解，并蒸发至体积为 3 ~ 5 ml，移入1000 ml 容量瓶中，用氢氧化铵 (2.14) 缓慢中和至甲基橙变黄，再以盐酸 (2.5) 中和至红色并过量 5 ~ 6 滴，用水稀释至刻度，混匀。

锌标准溶液对铝的滴定度按式 (1) 计算：

$$T = C_2 \times 0.02698 \dots\dots\dots (1)$$

式中：T——锌标准溶液对铝的滴定度，g/ml；

C_2 ——锌标准溶液的浓度，mol/l；

0.02698——1.00 ml 锌标准溶液 $C_2(ZnO) = 1.000 \text{ mol/l}$ 相当于铝的量，g。

3 试样

3.1 一般试样粒度应小于 $100 \mu\text{m}$ ，如试样中结合水或易氧化物质含量高时，其粒度应小于 $160 \mu\text{m}$ 。

3.2 预干燥不影响试样组成者，应按 GB 6730.1—86《铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备》进行。

4 分析步骤

4.1 测定数量

同一试样，在同一试验室，应由同一操作者在不同时间内进行 2 ~ 4 次测定。

4.2 试样量

称取1.000 g (铝量大于2.5%称取0.5000 g) 试样。

4.3 空白试验

随同试样做空白试验，所用试剂须取自同一试剂瓶。

4.4 校正试验

随同试样分析同类型 (指分析步骤相一致) 的标准试样。

4.5 测定

4.5.1 试样的分解

4.5.1.1 一般试样的分解

将试样 (1.2) 置于300 ml 烧杯中，加30 ml 盐酸 (2.3)，低温加热分解 30 ~ 60 min，取下稍冷，加 5 ml 硝酸 (2.9)、10 ml 高氯酸 (2.10) [钽铌铁矿不加高氯酸，改加10 ml 硫酸 (2.12)]，继续加热

至冒高氯酸浓烟（或硫酸白烟）10min。取下，冷却，以水冲洗杯壁，加30ml盐酸（2.5），加热溶解可溶盐类，加热水20ml，搅拌。用慢速滤纸过滤，滤液收集于400ml烧杯中。用擦棒擦净杯壁，用热盐酸（2.7）洗净烧杯，并洗滤纸至三氯化铁黄色消失，再用热水洗8~10次，保留滤液。将残渣连同滤纸移入铂坩埚中，灰化，在800℃左右灼烧10~20min。残渣以水润湿，加4滴硫酸（2.12）（处理钽铁矿残渣，应适当增加硫酸用量，以防溅跳），加5~10ml氢氟酸（2.11），低温加热至冒尽硫酸白烟。取下，冷却，加3g焦硫酸钠（2.2）（钽铁矿加5g），先低温然后慢慢升至550~600℃，熔融10~20min，取下冷却，保留熔融物。

4.5.1.2 含氟试样的分解

称取的试样中含氟量大于5mg时，则按下法处理：

将试样（1.2）置于200ml聚四氟乙烯（PTFE）烧杯中，以水润湿，加20ml盐酸（2.3）、约10ml氢氟酸（2.11），加热分解30~60min，取下稍冷，加5ml硝酸（2.9）、10ml高氯酸（2.10），再加热至高氯酸冒浓厚白烟3~5min。取下冷却，以水冲洗杯壁，继续加热至冒高氯酸浓烟约10min，取下冷却，以水冲洗杯壁，加20ml盐酸（2.5），加热溶解可溶盐类。加20ml热水，搅拌。用慢速滤纸过滤，滤液收集于100ml烧杯中，用热盐酸（2.7）洗净烧杯并洗滤纸至三氯化铁黄色消失，再用热水洗滤纸8~10次，保留滤液。将不溶残渣连同滤纸移入铂坩埚中，灰化，在800℃灼烧10~20min。取下冷却，加3g焦硫酸钠（2.2），先低温然后慢慢升至550~600℃，熔融10~20min，冷却，保留熔融物。

4.5.2 分离

4.5.2.1 甲基异丁基酮萃取分离

将滤液（4.5.1.1）或（4.5.1.2）浓缩至高氯酸冒烟（或硫酸冒烟）1~2min，取下冷却，加入20ml盐酸（2.4），温热溶解盐类（如此时仍不溶，可补加10ml盐酸（2.4），使大部分盐类溶解），移入125ml分液漏斗中，并用盐酸（2.4）洗净烧杯，加入与试液大致等体积的甲基异丁基酮（2.16），振荡1min，静止分层后，将水相放入原烧杯中。再向分液漏斗中加入5ml盐酸（2.4），振荡约10s，静止分层后，将水相放入原烧杯中，弃去有机相。溶液加热煮沸数分钟，使大部分有机物挥发后，加5ml硝酸（2.9）、10ml高氯酸（2.10），继续加热蒸发至冒高氯酸浓烟。取下冷却，加入20ml盐酸（2.5），加热溶解盐类，加100ml热水。将4.5.1.1或4.5.1.2中的熔融物浸入该溶液中，洗出坩埚，加热溶解（含钽较高的试样，则在低温处保温30min，冷却，用慢速滤纸过滤，用硫酸（2.13）洗净烧杯及滤纸，弃去沉淀，保留滤液）。

4.5.2.2 六次甲基四胺分离

将溶液（4.5.2.1）用水稀释至150~200ml，加4ml六次甲基四胺溶液（2.20）、1~2滴甲基橙指示剂（2.28），用氢氧化铵（2.14）中和至溶液刚变黄，再滴加盐酸（2.5）至红色，并过量3~4滴，在搅拌下，加20ml六次甲基四胺溶液（2.20），加热煮沸1~2min（加热时间不宜过长，否则沉淀难以过滤洗涤），取下。待沉淀下降后，用快速滤纸过滤，用热氯化铵洗液（2.21）洗烧杯4~5次，洗沉淀10~12次。用热水将沉淀冲入原烧杯中（所用水的体积不宜过大，若体积过大，加酸后可加热浓缩至40~50ml，以保证铝的沉淀溶解完全），加10ml盐酸（2.3），加热溶解沉淀。趁热用原滤纸过滤于300ml烧杯中（由于烧杯质量不同，侵蚀下来的铝量不一致，对所用烧杯应进行选择），用热盐酸（2.6）洗滤纸4~5次〔洗涤用的盐酸（2.6）不宜超过20ml，否则使滴定溶液中的盐类增加，影响终点的观察〕，然后用热盐酸（2.8）洗净烧杯，并洗滤纸10~12次，弃去滤纸、保留滤液。

注：①保留的滤液中若铬量大于2.5mg时（即滴定溶液中大于1mg）须加10ml高氯酸（2.10）加热至冒烟，滴加盐酸挥铬。

②含钛高时，沉淀不易久放，应及时用热水冲入原烧杯中，加盐酸溶解，否则不易溶。

4.5.2.3 强碱分离

将溶液（4.5.2.2）浓缩至体积为100ml，冷却，加10ml EDTA（2.24，钽铁矿加20ml）、3g氯化铵（2.1，加入氯化铵，可扩大分离高钛时的碱度允许范围），1~2滴甲基橙指示剂（2.28），

在搅拌下，滴加氢氧化钠溶液（2.17）至溶液刚变黄，再滴加盐酸（2.5）至溶液变红并过量10滴。加热至沸，每取下一个，立即以热水冲洗杯壁，在搅拌下趁热加20ml氢氧化钠溶液（2.18，含稀土试样改加20ml氢氧化钠溶液（2.17）），随即在搅拌下，滴加5~10滴高锰酸钾（2.23）及1~2ml乙醇（2.15），放置5~10min，流水冷却至室温，用氢氧化钠溶液（2.19）冲洗杯壁，将溶液和沉淀移入250ml容量瓶中，以氢氧化钠溶液（2.19）稀释至刻度，混匀。用慢速滤纸干过滤。

4.5.3 滴定

移取100ml滤液（4.5.2.3），置于300ml锥形瓶中，用盐酸（2.5）中和至溶液变红〔如滴定溶液中含钒（V）量大于0.04mg时，需再过量2~3ml盐酸，加入2ml亚铁溶液（2.26）〕，视铝量高低按表1加入氯化锌溶液（2.25），加热至沸，取下，趁热以氢氧化铵（2.14）中和至溶液刚变黄，加10ml乙酸-乙酸铵缓冲液（2.27），混匀。加热煮沸3min，取下，流水冷却，加4~5滴二甲酚橙指示剂（2.29），用锌标准溶液（2.30）滴定至浅红色（回滴的锌标准液控制在5~30ml为宜），不计读数，加入20ml氟化钠（2.22），混匀，加热煮沸3min，取下流水冷却，补加2~3滴二甲酚橙指示剂（2.29），用锌标准溶液（2.30）滴定至浅红色（二次滴定终点颜色应一致），记下读数。

注：为减少滴定误差，铝量高时可用0.02mol/l锌标准液滴定；铝量低时，则可用0.01mol/l锌标准液滴定。

表 1

分取试液中铝含量 mg	加入10ml EDTA（2.24）时，应 加入氯化锌（2.25）量，ml	加入20ml EDTA（2.24）时，应 加入氯化锌（2.25）量，ml
5	2.0	6.0
5~10	1.0	5.0
10~15	0	4.0

5 分析结果的计算

5.1 按式（2）计算铝的百分含量：

$$Al(\%) = \frac{T \times (V - V_0)}{m} \times 100 \times K \quad (2)$$

式中：T——锌标准溶液对铝的滴定度，g/ml；

V——消耗锌标准溶液的体积，ml；

V₀——空白消耗锌标准溶液的体积，ml；

m——分取试样量，g；

K——由公式 $K = \frac{100}{100 - A}$ 所得的换算系数（如使用预干燥试样，则K=1），A是按照

GB 6730.3—86《铁矿石化学分析方法 重量法测定分析试样中吸湿水量》测定得到的吸湿水质量百分数。

5.2 分析值的验收：

当平行分析同类型标准试样所得的分析值与标准值之差小于表2所列的允许差时，则试样分析值有效，否则无效，应重新分析。分析值是否有效首先取决于平行分析的标准试样的分析值是否与标准值一致。

当所得试样的两个有效分析值之差，不大于表2所列允许差时，则可予以平均，计算为最终分析结果。如二者之差大于允许差时，则应按附录A的规定，进行追加分析和数据处理。

5.3 最终结果的计算:

试样的有效分析值的算术平均值为最终分析结果。平均值计算至小数第四位,并按数字修约规则的规定修约至小数第二位。

6 允许差

表 2

%

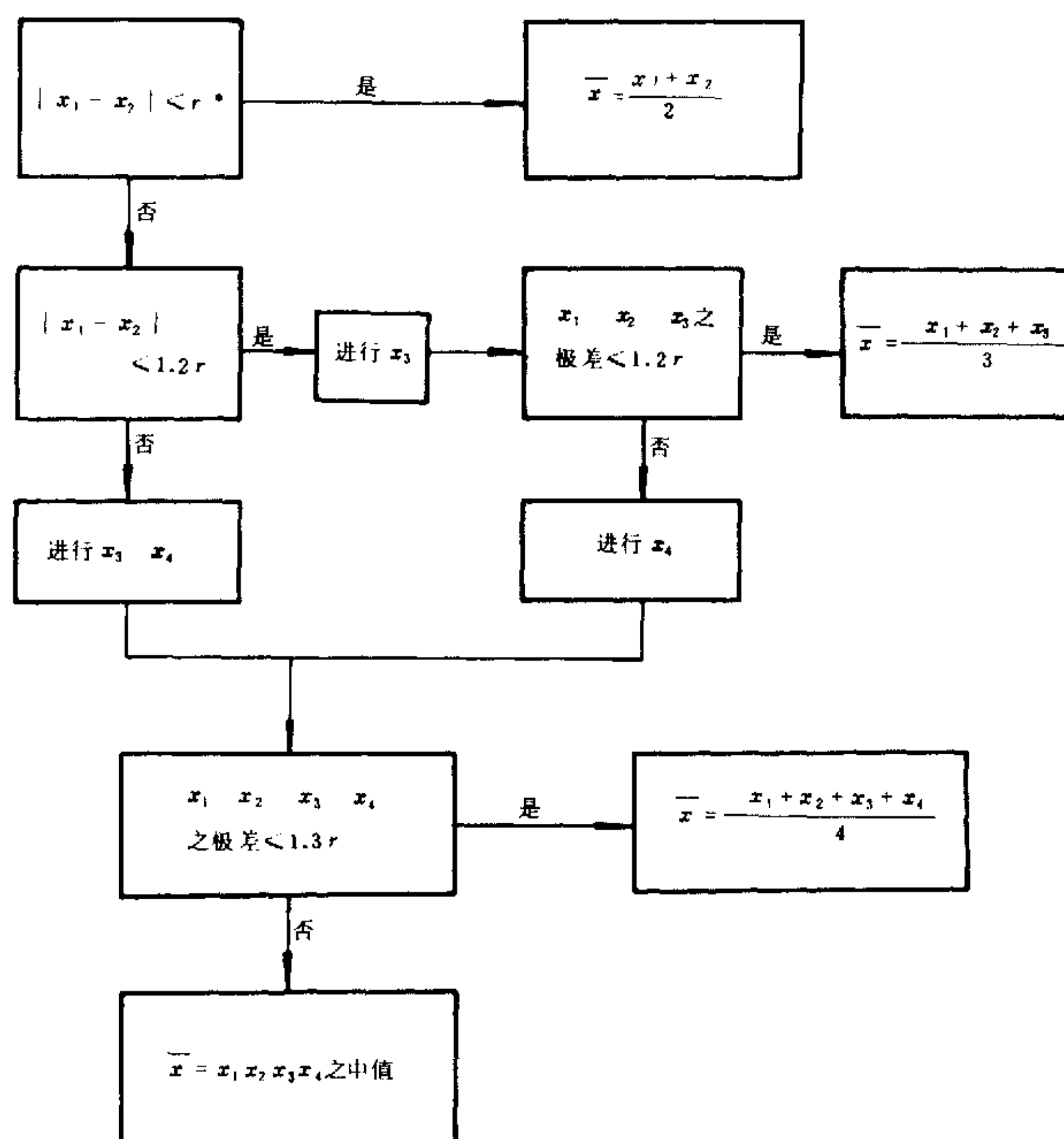
铝 量	标 样 允 许 差	试样允许差
0.50	± 0.02	0.03
0.50~2.50	± 0.03	0.04
2.50~5.00	± 0.04	0.05
5.00~7.50	± 0.06	0.08

7 氧化物系数

按式(3)计算三氧化二铝百分含量:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 (\%) = 1.8895 \times \text{Al} (\%) \dots\dots\dots (3)$$

附录 A
验收试样分析值程序
(补充件)



附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由包头钢铁公司负责起草。

本标准由马鞍山矿山研究院起草。

本标准主要起草人祝春华、雷廷春、王克玉、吴海林。

自本标准实施之日起,原冶金工业部标准 YB 506—65《钒钛磁铁矿化学分析方法》中三氧化二铝的测定作废。

* r即表 2 中所列允许差。