

铁矿石化学分析方法
高锰酸钾容量法测定钙量

Methods for chemical analysis of iron ores
The potassium permanganate volumetric
method for the determination of calcium content

UDC 622.341.1
:543.06

GB 6730.13—86

代替 GB 1366—78

本标准适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中钙量的测定。测定范围：1.50～15.0%。
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

试样经盐酸、硝酸分解，过滤；残渣以氢氟酸除硅后，焦硫酸钾熔融。以氢氧化铵将铁、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。然后，使钙呈草酸钙沉淀，再经过滤和洗涤，硫酸溶解后，以高锰酸钾标准溶液滴定，借此测定钙量。

2 试剂

- 2.1 焦硫酸钾。
- 2.2 过硫酸铵。
- 2.3 盐酸 (ρ 1.19g/ml)。
- 2.4 盐酸 (1 + 1)。
- 2.5 盐酸 (5 + 95)。
- 2.6 硝酸 (ρ 1.42g/ml)。
- 2.7 氢氟酸 (ρ 1.15g/ml)。
- 2.8 硫酸 (1 + 1)。
- 2.9 氢氧化铵 (1 + 1)。
- 2.10 氢氧化铵 (1 + 3)。
- 2.11 硝酸铵溶液 (2%)。
- 2.12 草酸铵饱和溶液。
- 2.13 草酸铵溶液 (0.25%)。
- 2.14 硝酸银溶液 (0.1%)。
- 2.15 甲基红指示剂 (0.1%)：称取0.1g甲基红，溶于60ml乙醇中，以水稀释至100ml，混匀。
- 2.16 高锰酸钾标准溶液 $C(KMnO_4) = 0.02mol/l$ ：
 - 2.16.1 配制：称取3.2g高锰酸钾，以适量水溶解后，加热至微沸，冷至室温，以耐酸漏斗(G3号)过滤于1000ml棕色容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，于阴暗处放置一周后标定。
 - 2.16.2 标定：称取0.2000g预先在105℃烘过1h的草酸钠(基准试剂)，置于400ml烧杯中，加约100ml水、25ml硫酸(2.8)，加热至80～90℃，以所配高锰酸钾溶液滴定至微红色出现并保持30s不消失为终点。同时标定3份，取平均值，并须减空白试验值。
 - 2.16.3 计算：

$$C = \frac{m}{0.335 \times V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: C ——高锰酸钾标准溶液的浓度, mol/l;

m ——称取草酸钠量, g;

V ——标定时消耗高锰酸钾标准溶液的体积, ml;

0.335 —— 1 ml 高锰酸钾标准溶液 (1 mol/l) 相当于草酸钠量, g。

3 试样

3.1 一般试样粒度应小于100 μ 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 μ 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

将试样 (4.2), 置于300 ml烧杯中, 加入20 ml盐酸 (2.3), 低温加热微沸约10 min, 使酸可溶物分解完全。加3~5 ml硝酸 (2.6)^{① 2}, 于低温处蒸干。冷却, 加10 ml盐酸 (2.3), 微热使可溶性盐类溶解, 加50 ml热水³煮沸, 用中速滤纸 (加少许纸浆), 过滤于另一个300 ml烧杯中, 用擦棒擦净杯壁, 以热盐酸 (2.5) 洗净, 并洗滤纸及残渣3~4次, 再以热水洗5~6次, 滤液作为主液保存。

注: ① 如为烧结矿, 在加硝酸 (2.6) 后, 再加5 ml高氯酸 (ρ 1.67 g/ml) 蒸发至发生浓厚白烟, 直至呈湿盐状。冷却后再继续操作。

2 如试样含氟, 分解试样时, 应改用200~300 ml聚四氟乙烯 (PTFE) 烧杯, 在加硝酸 (2.6) 后, 再加5~10 ml高氯酸 (ρ 1.67 g/ml), 加热蒸发至发生浓厚白烟, 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。冷却后再继续操作。

3 如试样含钡量大于1.0%, 当加入50 ml热水后, 再加0.5 ml硫酸 (2.8), 煮沸, 冷至室温, 用中速滤纸 (加少量纸浆) 过滤于另一个300 ml烧杯中。以下按4.5.1中相应步骤进行。

4.5.2 残渣的处理

将残渣连同滤纸移入铂坩锅中, 灰化, 在800℃左右灼烧10~20 min, 取出冷却, 以水湿润残渣, 加4~8滴硫酸 (2.8)、5 ml氢氟酸 (2.7), 低温加热至近干, 再加5 ml氢氟酸 (2.7), 继续加热至硫酸烟冒尽。加2~4 g焦硫酸钾 (2.1), 由低温逐渐增至650℃左右熔融5~10 min, 冷却, 熔融物以适量热水浸取后合并于主液中, 并洗净铂坩锅。

注: 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 (2.4), 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3~4次, 滤液和洗液浓缩至约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)。

4.5.3 分离

将合并后的溶液以热水稀释至150~200 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(钛量高时产生浑浊无妨)。煮沸, 取下, 在搅拌下滴加氢氧化铵(2.9)至氢氧化物沉淀出现, 再改用氢氧化铵(2.10, 含磷量高时滴加速度要缓慢)调至pH 5~6(以精密pH试纸检查, 下同), 加约0.5 g过硫酸铵(2.2)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, 须再滴加少量氢氧化铵(2.10)。立即以快速滤纸(12.5 cm)过滤, 并以热硝酸铵(2.11)洗烧杯及沉淀各2次, 滤液及洗液收集于500 ml烧杯中。将滤纸展开, 贴于原烧杯内壁, 以热盐酸(2.5)将沉淀冲洗入烧杯中, 补加5~10 ml盐酸(2.4), 加热至沉淀溶解^①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4~5次, 两次滤液合并^②弃去沉淀。

合并后的溶液浓缩至约200 ml, 加3~4滴甲基红指示剂(2.15), 用盐酸(2.4)酸化, 并过量5 ml, 然后加20 ml草酸铵(2.12), 煮沸, 取下(如溶液红色消失, 再补加数滴甲基红指示剂), 缓缓滴加氢氧化铵(2.9)至溶液呈黄色, 过量3~4滴, 加热至沸, 于低温处保温约2 h。用慢速滤纸过滤, 以温草酸铵(2.13)洗烧杯1~2次, 洗沉淀5~6次^③, 再以温水将烧杯充分洗净, 并洗沉淀至无游离草酸根〔以硝酸银溶液(2.14)检查〕。

注: ① 如试样含锰量较高, 在将氢氧化物沉淀冲洗入原烧杯并补加5~10 ml盐酸(2.4)溶解沉淀时, 可加数滴亚硝酸钠(2%)助溶。

② 如试样含稀土, 将两次滤液合并后的溶液浓缩至约250 ml, 加20 ml氢氧化铵(2+10), 煮沸(使残留稀土于此时全部沉淀), 取下。待沉淀下降后, 以快速滤纸过滤于500 ml烧杯中, 以温硝酸铵(2.11, pH值约为10)洗净烧杯并洗沉淀5~6次, 弃去沉淀, 将溶液浓缩至约200 ml, 以下按4.5.3中相应步骤进行。

③ 如试样中钙与镁的含量均在3%以上, 则应两次沉淀草酸钙, 操作如下: 将过滤并以温草酸铵溶液(2.13)洗涤后的沉淀, 以热盐酸(2.5)自滤纸上溶解并滤入原烧杯中, 再将20 ml热盐酸(2.4)注于滤纸上, 继续以热盐酸(2.5)充分洗涤, 使草酸钙全部被溶解滤下。然后将溶液稀释至约200 ml, 加3~4滴甲基红指示剂(2.15)及20 ml草酸铵(2.12)煮沸, 取下, 以下按4.5.3中相应步骤进行第二次沉淀。

4.5.4 滴定

将沉淀连同滤纸置于原烧杯中, 加150~200 ml沸水、15 ml硫酸(2.8), 将滤纸贴附于杯壁上, 搅拌使沉淀溶解, 立即以高锰酸钾标准溶液(2.16)滴定至微红色后, 再将滤纸浸入溶液中, 充分搅拌, 继续滴定至微红色出现并保持30 s不消失为终点。

5 分析结果的计算

5.1 按式(2)计算钙的百分含量:

$$Ca(\%) = \frac{C \cdot V \times 0.1002}{m} \times 100 \times K \dots\dots\dots(2)$$

式中: C ——高锰酸钾标准溶液的浓度, mol/l;

V ——消耗高锰酸钾标准溶液的体积, ml;

m ——试样量, g;

0.1002——1.00 ml高锰酸钾标准溶液(1 mol/l)相当于钙量, 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不大于表1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 1 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 1 %

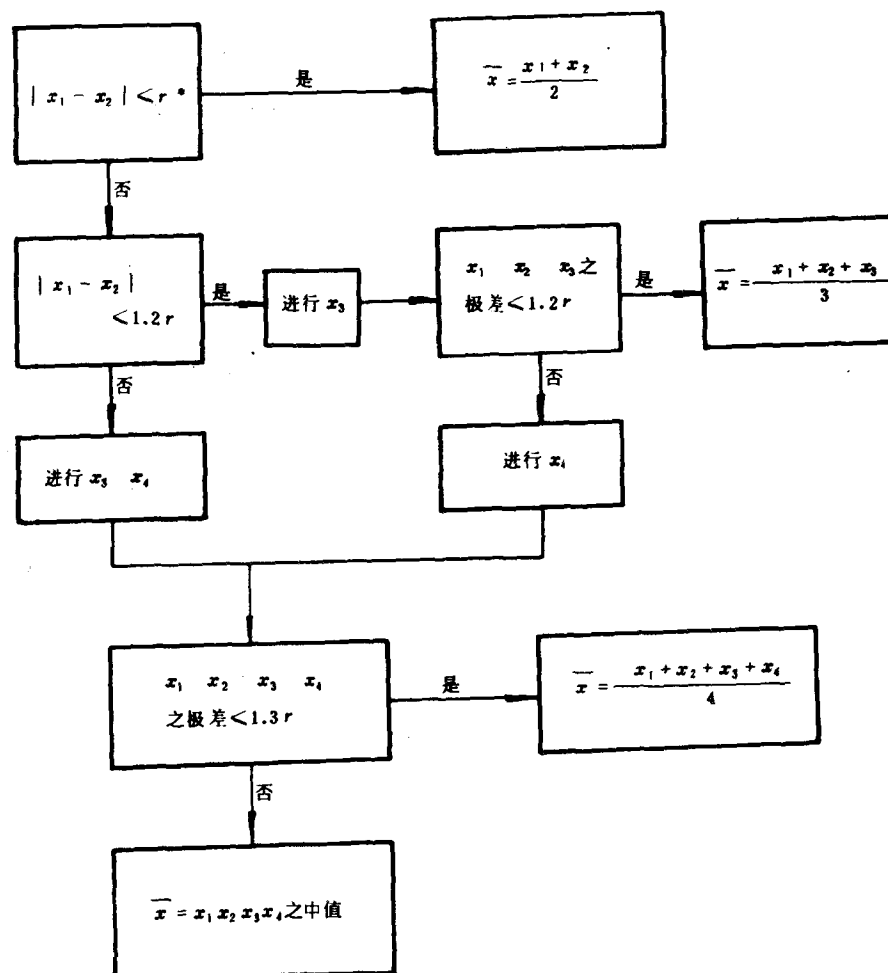
钙 量	标样允许差	试样允许差
1.5~5.0	± 0.11	0.15
5.0~10.0	± 0.15	0.20
10.0~15.0	± 0.19	0.25

7 氧化物系数

按式 (3) 计算氧化钙百分含量：

$$\text{CaO}(\%) = 1.3992 \times \text{Ca}(\%) \quad \dots\dots\dots (3)$$

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。

本标准由太原钢铁公司钢研所起草。

本标准主要起草人董兰芳。

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》中氯化钙和氧化镁的测定作废。

* r 即表 1 中所列允许差。