

铁矿石化学分析方法
络合滴定法测定镁量

UDC 622.341.1
:543.06

GB 6730.15-86

Methods for chemical analysis of iron ores
The complexometric method for the
determination of magnesium content

代替 GB 1367-78

本标准适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中镁量的测定。测定范围：1.0%以上。
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

试样用过氧化钠-氢氧化钠熔融分解，以三乙醇胺-EGTA浸取。过滤，镁以氢氧化镁形式沉淀与其他共存碱土金属及铁、锰、铝、硅、磷、硫、氟和有色金属等干扰元素分离；以氢氧化铵分离稀土，钛；以铜试剂-三氯甲烷萃取分离残存的铁、锰及其他有色金属元素。滴定前加入少量EGTA和三乙醇胺掩蔽残存的其他碱土金属和铁、锰等，以络黑T为指示剂，在pH10的氨性介质中，用EDTA标准溶液滴定。计算镁量。

2 试剂

- 2.1 过氧化钠。
- 2.2 氢氧化钠。
- 2.3 氯化铵。
- 2.4 二乙胺硫代甲酸钠（铜试剂）。
- 2.5 硝酸（ ρ 1.42g/ml）。
- 2.6 硫酸（ ρ 1.84g/ml）。
- 2.7 高氯酸（ ρ 1.67g/ml）。
- 2.8 氢氟酸（ ρ 1.15g/ml）。
- 2.9 氢氧化铵（ ρ 0.90g/ml）。
- 2.10 氢氧化铵（1+1）。
- 2.11 盐酸（1+1）。
- 2.12 盐酸（1+2）。
- 2.13 盐酸（2+98）。
- 2.14 过氧化氢（1+9）。
- 2.15 三氯甲烷。
- 2.16 氢氧化钠溶液（4%）。
- 2.17 氢氧化钠溶液（25%）。
- 2.18 三乙醇胺（1+1）。
- 2.19 氯化铵溶液（0.5%）。
- 2.20 氰化钾溶液（2%）。
- 2.21 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液（pH10）：称取54g氯化铵（2.3），以水溶解后，加入357 ml氨

氧化铵 (2.9), 以水稀释至1000ml, 混匀 (以精密pH试纸检查)。

2.22 混合浸取液: 每100ml含30ml三乙醇胺 (2.18)、5~30ml EGTA (2.28.2)。

2.23 洗涤液A: 100ml氢氧化钠 (2.16) 中含6ml三乙醇胺 (2.18)。

2.24 洗涤液B: 热氯化铵溶液 (2.19) 用氢氧化铵 (2.9) 调至pH 9~10。

2.25 洗涤液C: 热氯化铵溶液 (0.5%, pH 6)。

2.26 孔雀绿溶液 (0.1%)。

2.27 铬黑T: 称取0.1g铬黑T与50g干燥氯化钾研细混匀, 置于磨口瓶中贮存。

2.28 乙二醇双(2-氨基乙醚)四乙酸 (EGTA) 溶液

2.28.1 0.01mol/l EGTA: 称取3.8g EGTA, 先以热水溶解, 然后滴加氢氧化钠溶液 (2.17) 并搅拌使之全部溶解, 冷却, 以水稀释至1000ml, 混匀。

2.28.2 0.2mol/l EGTA: 称取76g EGTA, 按 (2.28.1) 溶解, 稀释, 混匀。

2.29 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准溶液 (0.01mol/l): 称取3.75g EDTA, 以水溶解, 移入1000ml容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。

标定: 取10.00ml镁标准溶液 (2.30), 以下按4.5.4进行。同时标定三份, 取平均值, 按式 (1) 计算EDTA标准溶液的滴定度。

$$T = \frac{m}{V} \dots \dots \dots (1)$$

式中: T —— EDTA标准溶液对镁的滴定度, g/ml;

m —— 所取镁量, g;

V —— 标定所消耗EDTA标准溶液的体积, ml。

2.30 镁标准溶液: 称取1.6583g经850℃灼烧1h, 并冷至室温的氧化镁 (基准试剂), 用20ml盐酸 (1+1) 溶解后, 移入1000ml容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液1ml含1.00mg镁。

3 试样

3.1 一般试样粒度应小于100μm, 如试样中结合水或易氧化物含量高时, 其粒度应小于160μm。

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

按表1称取试样。

表 1

镁量, %	试样量, g
1.00~3.00	0.5000
3.00~6.00	0.2000
6.00	0.1000

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 将试样（4.2）置于盛有 5 g 氢氧化钠（2.2）的刚玉坩埚中（已烘去水分），加 1~2 g 过氧化钠（2.1），混匀，再覆盖少许，于 700℃ 熔融 5~15 min，摇动坩埚，冷却，将坩埚置于 300 ml 烧杯中，以 100 ml 热混合浸取液（2.22）浸取熔融物，待反应停止后，用少量热盐酸（2.13）洗出坩埚，低温加热至沸（低含量镁可加少许纸浆），取下冷却。

100 ml 混合浸取液（2.22）中含 EGTA 的摩尔数，必须大于实际试样量中其他碱土金属的总摩尔数，其量可参照表 2 加入。

表 2

试样量, g	钡, %	钙, %	EGTA (0.2 mol/l), ml
0.1000~0.2000	18	0.35~7.0	5
		7.0~15.0	10
0.5000	18	0.35~7.0	15
		7.0~15.0	20

4.5.2 沉淀下降后，用快速滤纸过滤，用洗涤液 A（2.23）洗沉淀及滤纸 6~8 次，弃去滤液。以热盐酸（2.12）和热水将沉淀交替溶洗于原烧杯中。将溶液低温蒸发至近干，以少量水冲洗杯壁，加约 0.5 g 氯化铵（2.3），加热溶解盐类。

注：1 如共沉淀物较多，则溶液需再分离 1 次，操作如下：以水稀释体积至 150~200 ml，加 2.5 ml EGTA（2.28.2）、15 ml 三乙醇胺（2.18）、1 滴孔雀绿（2.26），滴加氢氧化钠（2.17）至绿色退去，再过量 20 ml，低温加热至沸、冷却，沉淀下降后，按 4.5.2 进行。

2 含钡（大于 1%）及稀土的试样，将以热盐酸溶解沉淀后的溶液调整体积为 50 ml，于 pH 9.5（只含钡时，可于 pH 6）的氨性介质中，视钡或稀土量之多少，以氢氧化铵（2.9）分离 1~2 次，用与沉淀时 pH 值一致的热氯化铵（2.19）〔洗涤液 B（2.24）或洗涤液 C（2.25）〕洗涤。然后浓缩至约 20 ml，以下按 4.5.3 萃取分离，滴定；或浓缩至约 100 ml，冷至室温，加 5 ml 氰化钾（2.20）、2.5 ml 三乙醇胺（2.18）后，按相应滴定步骤进行。

3 萃取时，溶液中存在一定量的氯化铵，有利于促进分层。如以氰化钾掩蔽滴定或以氢氧化铵分离时，则不必再加 0.5 g 氯化铵（2.3）。

4.5.3 移入 250 ml 分液漏斗中，以水稀释至 40~50 ml，用氢氧化铵（2.10）及盐酸（2.11）调至 pH 2~3，加 20 ml 三氯甲烷（2.15）、0.5 g 铜试剂（2.4），振荡 1 min，待分层后，弃去有机相。再加 15 ml 三氯甲烷（2.15）、0.5 g 铜试剂（2.4），同上述操作萃取。弃去有机相。向水相中滴加氢氧化铵（2.10）至 pH 约为 7，补加少量铜试剂（2.4），以后每次用约 15 ml 三氯甲烷（2.15）萃取至有机相无色，将水相放入原烧杯中，以 40~50 ml 水，分 2~3 次洗分液漏斗内壁，合并于水相。

注：也可不萃取分离残余干扰元素，操作如下：稀释溶液至约 100 ml，加 5 ml 氰化钾（2.20）、2.5 ml 三乙醇胺（2.18），然后按相应滴定步骤进行。

4.5.4 将水相以水稀释至约100ml, 加2.5ml三乙醇胺(2.18), 滴加氢氧化铵(2.9), 调至约pH10, 加10ml氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液(2.21) (pH10)、^①0.5~1.0ml EGTA(2.28.1)、^②适量铬黑T(2.27), 用EDTA标准溶液(2.29)滴定至纯蓝色为终点。

注: ① 含钛及稀土的试样, 由于氢氧化铵分离后, 引入大量铵盐, 滴定时可加10ml 氢氧化铵(2.9)代替氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液(2.21)。

② 经氢氧化铵分离的试样, 在滴定前应加1.5ml EGTA(2.28.1)。

5 分析结果计算

5.1 按式(1)计算镁的百分含量:

$$\text{Mg}(\%) = \frac{(V - V_0) \times T}{m} \times 100 \times K \dots\dots\dots (2)$$

式中: V ——滴定试样溶液所消耗的EDTA标准溶液体积, ml;

V_0 ——滴定随同试样空白试液所消耗EDTA标准溶液体积, ml;

T ——EDTA标准溶液对镁的滴定度, g/ml;

m ——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 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3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3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, 进行追加分析和数理处理。

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 3

%

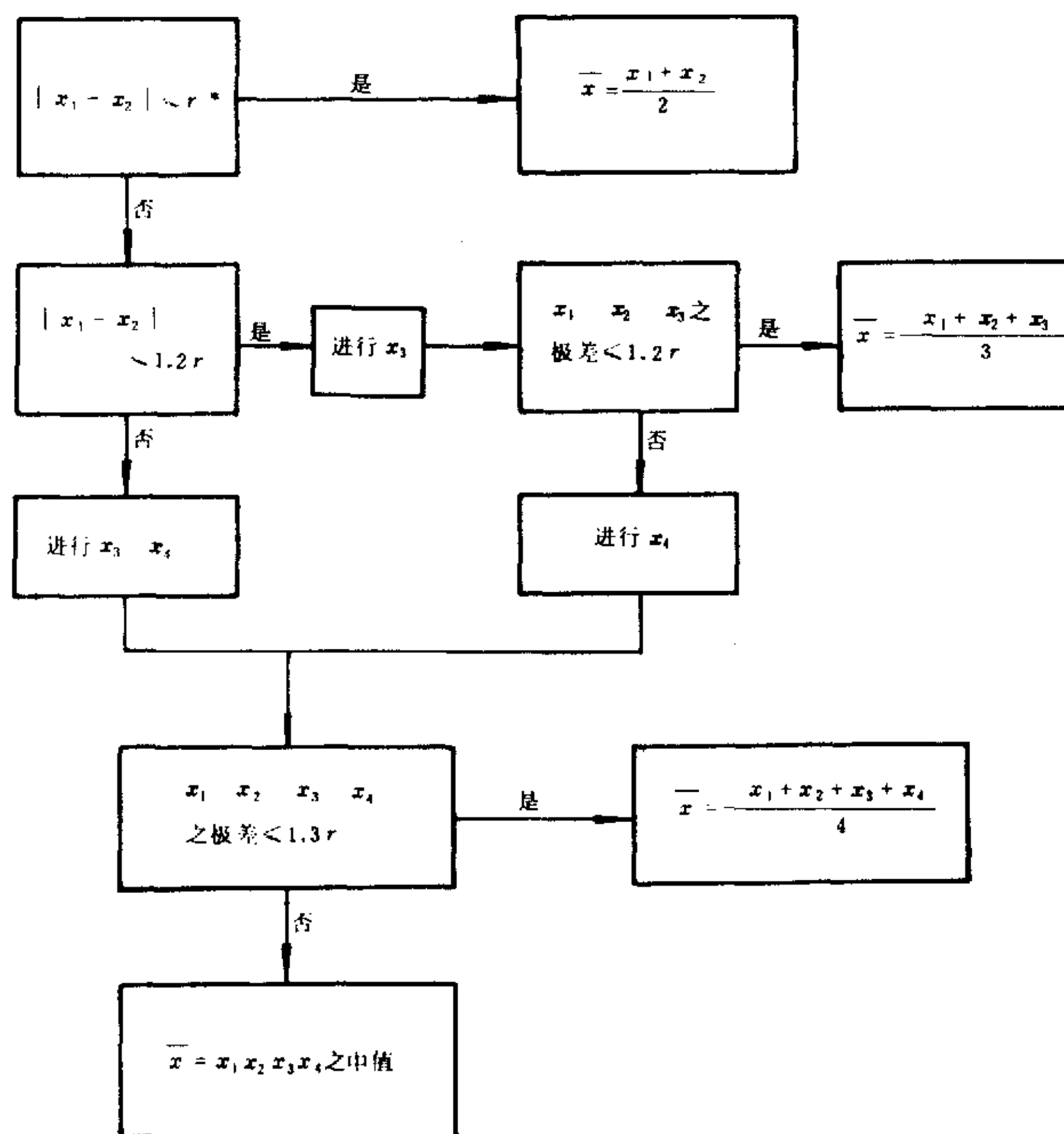
镁 量	标样允许差	试样允许差
1.00~2.50	±0.07	0.10
>2.50~5.00	±0.10	0.15
>5.00	±0.15	0.20

7 氧化物系数

按式(2)计算氧化镁百分含量:

$$\text{MgO}(\%) = 1.6583 \times \text{Mg}(\%) \dots\dots\dots (2)$$

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。

本标准由酒泉钢铁公司起草。

本标准主要起草人徐克智。

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》中氯化钙和氯化镁的测定作废。

* r 即表 3 中所列允许差。