

铁矿石化学分析方法 硝酸钍容量法测定氟量

UDC 622.341.1
:543.06

GB 6730.26—86

Methods for chemical analysis of iron ores
The thorium nitrate volumetric method for
the determination of fluorine content

代替GB 1373—78

本标准适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中氟量的测定。测定范围：2.00～15.00%。
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

试样用高氯酸、磷酸在130～140℃通水蒸气蒸馏，使氟与共存元素分离后，调整酸度在pH3.0～3.2，以甲基百里酚蓝为指示剂，用硝酸钍标准溶液滴定。借此测定氟量。

2 试剂

- 2.1 过氧化钠。
- 2.2 磷酸 (ρ 1.70 g/ml)。
- 2.3 高氯酸 (ρ 1.67 g/ml)。
- 2.4 盐酸 (1 + 200)。
- 2.5 氢氧化钠溶液 (2%)。
- 2.6 高锰酸钾溶液 (4%)。
- 2.7 氯乙酸缓冲溶液 (pH3.1 ± 0.1)：称取9.45g氯乙酸加水溶解，加入2.7g氢氧化钠，溶解后用水稀释至100ml，混匀。并用pH计校正。
- 2.8 对硝基酚溶液 (0.2%)。
- 2.9 甲基百里酚蓝 (MTB)：称取1份甲基百里酚蓝与100份硝酸钾 (预先在110℃烘去水分)研细混匀，置磨口瓶中保存。
- 2.10 氟标准溶液：称取2.2101g预先在120℃烘干过的氟化钠 (优级纯)用水溶解，移入1000 ml容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，转入塑料瓶中贮存。此溶液1 ml含1000.0 μg氟。
- 2.11 硝酸钍标准溶液：称取7.3g硝酸钍 [$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]以水溶解，过滤于1000 ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

标定：移取10.00 ml氟标准溶液 (2.10) 四份，分别置于300 ml烧杯中，用水稀释至约180 ml，加5滴对硝基酚 (2.8)，滴加氢氧化钠 (2.5)至溶液呈黄色，再滴加盐酸 (2.4)至黄色消失，并过量4 ml，加4 ml氯乙酸缓冲溶液 (2.7)、约150 mg甲基百里酚蓝 (2.9)，用硝酸钍标准溶液 (2.11) 滴定至溶液由黄色变蓝色为终点。同时做试剂空白，按式 (1) 求得对氟的滴定度。

$$T = \frac{m}{V - V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：T——硝酸钍标准溶液对氟的滴定度，g/ml；
m——所取氟标准溶液含氟量，g；
V——消耗硝酸钍标准溶液的体积，ml；

V_0 ——滴定空白消耗硝酸钍标准溶液的体积, ml。

3 试样

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

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

含氟>5%时称0.1000g试样;

含氟<5%时称0.2000g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 将试样(4.2)置于250ml分馏瓶中, 用少量水洗净附于瓶壁之试样, 加15ml高氯酸(2.3)、1~2ml磷酸(2.2)。

4.5.2 加1~2ml高锰酸钾溶液(2.6), 以装有温度计和玻璃管的橡皮塞塞紧瓶口(注意勿使温度计和玻璃导管与瓶底接触), 与蒸汽瓶连接, 接通冷却水, 加热蒸馏, 待温度升至130℃时, 通入水蒸气, 保持蒸馏温度130~140℃(蒸馏温度应严格控制, 低于130℃蒸馏不完全; 温度过高高氯酸会冒烟馏出, 影响终点观察)。控制馏出液3~4ml/min, 馏出体积达180ml左右时, 停止蒸馏, 取下承接馏出液的烧杯。

4.5.3 通常按本法操作残渣已不含氟。对某些含有难溶含氟矿的试样, 操作如下: 称取试样置于铁或镍坩埚中, 加约2g过氧化钠(2.1)于700℃左右熔融, 用尽量少的水浸取后, 加20ml高氯酸(2.3)、2ml磷酸(2.2), 移入分馏瓶中, 以下按4.5.2进行。

4.5.4 馏出液中加入5滴对硝基酚溶液(2.8), 以氢氧化钠溶液(2.5)和盐酸(2.4)调节至黄色消失, 并多加4ml盐酸(2.4), 加4ml氯乙酸缓冲溶液(2.7)、约150mg甲基百里酚蓝(2.9), 用硝酸钍标准溶液(2.11)滴定至溶液从黄色变蓝色为终点(滴定时颜色由黄经灰白, 从灰白到蓝色, 分析试样时, 应控制与标定终点一致)。

5 分析结果的计算

5.1 按式(2)计算氟的百分含量:

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

式中: T ——硝酸钍标准溶液对氟的滴定度, g/ml;

V ——试样消耗硝酸钍标准溶液的体积, ml;

V_0 ——空白消耗硝酸钍标准溶液的体积, 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:

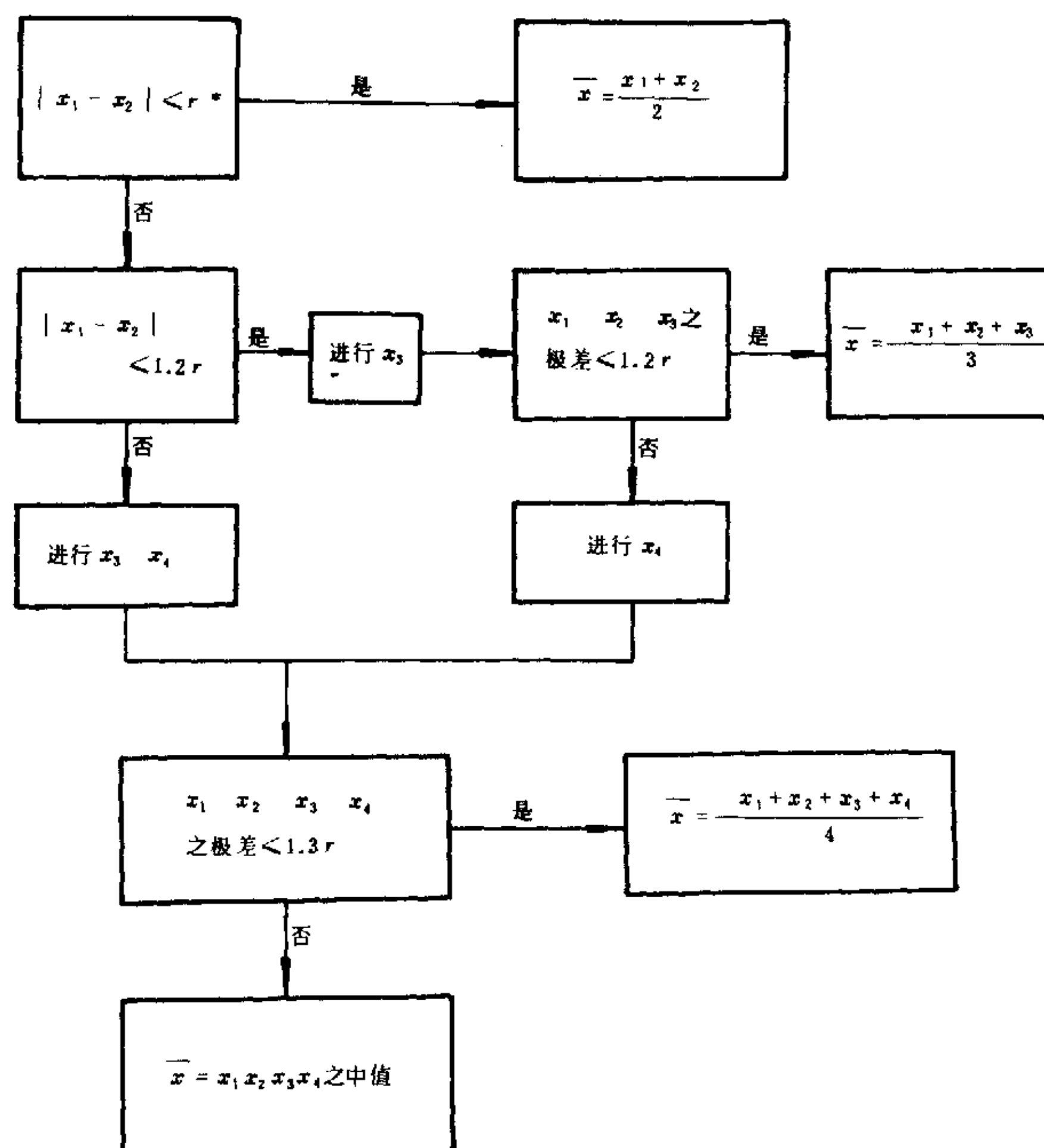
试样有效分析值的算术平均值为最终分析结果,平均值计算至小数第四位,并按数字修约规则的规定修约至小数第二位。

6 允许差

表 1

氟量	标样允许差	试样允许差
2.00~ 3.00	± 0.08	0.10
> 3.00~ 5.00	± 0.10	0.15
> 5.00~ 10.00	± 0.14	0.20
> 10.00~ 15.00	± 0.17	0.25

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。

本标准由包钢钢研所起草。

本标准主要起草人张湘廷、陈钟繆。

* r 即表 1 中所列允许差。