

中华人民共和国国家标准

GB/T 5195.1—2006
代替 GB/T 5195.1—1985

萤石 氟化钙含量的测定

Fluorspar—Determination of calcium fluoride content

2006-08-16 发布

2007-01-01 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

本标准代替 GB/T 5195.1—1985《氟石化学分析方法 EDTA 容量法测定氟化量》。

本标准是对 GB/T 5195.1—1985 的修订。

本标准与 GB/T 5195.1—1985 比较,主要变化如下:

- 将标题《氟石化学分析方法 EDTA 容量法测定氟化钙量》改为《萤石 氟化钙含量的测定》;
- 增加了前言、规范性引用文件各章。
- 本标准包括两个方法: EDTA 滴定法测定氟化钙含量,对原 EDTA 滴定法测定氟化钙量分析方法进行修订;蒸馏-电位滴定法测定氟化钙含量,修改采用 ISO 5439: 1978《酸类萤石 有效氟含量测定 蒸馏电位滴定法》(英文版),为新制订的方法。
- EDTA 滴定法与原标准 GB/T 5195.1—1985 比较,将名称“EDTA 容量法”改为“EDTA 滴定法”,并调整了相应的计算公式;
- 蒸馏电位滴定法测定氟含量与 ISO 5439: 1978 比较,主要不同有:
 - a) 将有效氟含量改为氟化钙含量;
 - b) 删去原引用标准中“ISO 2362 工业用氟化铝化学分析方法 蒸馏-硝酸钪容量法测定氟量”和“ISO 4282 萤石化学分析方法 重量法测定 105℃ 质损量”两个引用标准;
 - c) 采用高氯酸(ρ 约 1.67 g/mL)代替原标准中高氯酸(ρ 约 1.54 g/mL);
 - d) 将吡啶酸碱缓冲溶液改为六次甲基四胺酸碱缓冲溶液;
 - e) 硝酸钪标准滴定溶液的标定从操作步骤中移至试剂中,并增加了计算公式;
 - f) 试验样品直接改为“样品于玛瑙研钵中研磨并全部通过 0.063 mm 筛孔,并于 105℃ \pm 2℃ 干燥 2 h,干燥器中冷却至室温”;
 - g) 将试料直接称取于蒸馏瓶中,将原标准装置中的小杯部分移至试料量中加注说明;
 - h) 增加了允许差。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由冶金工业信息标准研究院归口。

本标准起草单位:武汉钢铁(集团)公司。

本标准主要起草人:张穗忠、杨艳、曹宏燕。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:GB/T 5195.1—1985。

萤石 氟化钙含量的测定

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规规定的条件。

1 范围

本标准规定了测定萤石中氟化钙含量的方法原理、试剂、装置、试样、分析步骤、分析结果的计算以及允许差。

本标准包括两个方法:EDTA 滴定法,测定范围(质量分数): $w_{\text{CaF}_2} \geq 60\%$;蒸馏-电位滴定法,测定范围(质量分数): $w_{\text{CaF}_2} \geq 90\%$ 。

本标准适用于萤石中氟化钙含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件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 5195.2 萤石 碳酸盐含量的测定

3 EDTA 滴定法

3.1 原理

试料以盐酸-硼酸-硫酸混合酸加热分解,过滤除去不溶物。分取部分滤液,加氢氧化钾溶液使试液 pH 大于 13,在三乙醇胺存在下,以钙黄绿素-百里香酚酞为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至绿色荧光消失为终点,减去试料中的碳酸钙量,计算试样中氟化钙的质量分数。

3.2 试剂

3.2.1 无水乙醇。

3.2.2 盐酸-硼酸-硫酸混合酸

取 12.5 g 硼酸于 250 mL 烧杯中,加约 100 mL 水,缓慢加入 25 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL),加热溶解硼酸。稍冷,移入预先盛有 250 mL 盐酸(ρ 约 1.19 g/mL)和 600 mL 水的试剂瓶中,冷却至室温,用水稀释至 1 L。

3.2.3 氢氧化钾溶液:200 g/L。

3.2.4 三乙醇胺:1+2。

3.2.5 混合指示剂

称取 0.20 g 钙黄绿素($\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{13}$)、0.12 g 百里香酚酞($\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{12}$)和 20 g 无水硫酸钾于研钵中研细研匀,移至适当容器中,于 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥 1 h,冷却。盛于磨口瓶中备用。

3.2.6 氟化钙标准溶液:1.560 1 mg/mL。

称取 1.000 8 g 预先在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 并在干燥器中冷却至室温的碳酸钙($>99.99\%$)于 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,缓慢加入 25 mL 盐酸(1+1),待碳酸钙溶解后,加 100 mL 水,加热至沸,驱尽二氧化碳,冷却至室温。将溶液移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此钙标准溶液 1.00 mL 相当于含 1.560 1 mg 氟化钙。

3.2.7 EDTA 标准滴定溶液:0.015 mol/L。

3.2.7.1 配制

称取 5.8 g 乙二胺四乙酸二钠 (C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂ · 2H₂O, 简称 EDTA) 于 400 mL 烧杯中, 加 200 mL 水, 用氢氧化钾溶液 (3.2.3) 调节至 pH 值为 5~5.5, 加热使试剂溶解, 冷却至室温。将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

3.2.7.2 标定

移取 25.00 mL 氟化钙标准溶液 (3.2.6) 三份, 分别置于 250 mL 烧杯中, 用水稀释至 100 mL, 加 5 mL 三乙醇胺 (3.2.4), 20 mL 氢氧化钾溶液 (3.2.3), 加适量混合指示剂 (3.2.5), 用 EDTA 标准滴定溶液 (3.2.7) 滴定至试液绿色荧光消失 (在黑色背景的衬垫上观察) 为终点。随同做空白试验。三份氟化钙标准溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积的极差不超过 0.10 mL, 否则应重新标定。

3.2.7.3 计算

按式(1)计算 EDTA 标准滴定溶液的滴定度:

$$T = \frac{1.5601 \times 25.00}{(V_1 - V_0) \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- T——EDTA 标准滴定溶液对氟化钙的滴定度, 单位为克每毫升(g/mL);
- V——滴定三份氟化钙标准溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液体积的平均值, 单位为毫升(mL);
- V₀——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

3.3 试样

样品于玛瑙研钵中粉碎并全部通过 0.063 mm 筛孔, 在电烘箱中保持温度 105℃ ± 2℃ 干燥 2 h, 干燥器中冷却。

3.4 分析步骤

3.4.1 试料量

称取 0.50 g 试样, 精确至 0.000 1 g。

3.4.2 空白试验

随同试料进行空白试验

3.4.3 试料分解

将试料 (3.4.1) 置于 250 mL 烧杯中, 加几滴无水乙醇 (3.2.1) 润湿, 加 50 mL 盐酸-硼酸-硫酸混合酸 (3.2.2), 盖上表面皿, 摇动, 勿使试料结块, 加热煮沸 30 min, 每隔 5 min 摇动一次。取下冷却, 用水冲洗表面皿和烧杯, 并稀释至 100 mL。继续加热至煮沸后, 用快速滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中, 用含几滴盐酸的温水洗涤烧杯 5 次, 洗涤不溶物 10 次, 试液冷却后用水稀释至刻度, 混匀。

3.4.4 滴定

移取 25.00 mL 试液于 250 mL 烧杯中, 加水稀释至 100 mL。加 5 mL 三乙醇胺 (3.2.4), 20 mL 氢氧化钾溶液 (3.2.3), 加适量混合指示剂 (3.2.5), 用 EDTA 标准滴定溶液 (3.2.7) 滴定至试液绿色荧光消失 (在黑色背景的衬垫上观察) 为终点。

3.5 结果计算

氟化钙的质量分数按式(2)计算:

$$w_{CaF_2} = \frac{T \times (V_2 - V_0) \times V}{m \times V_1} \times 100 - A \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- w_{CaF₂}——氟化钙的质量分数, 数值以%表示;
- T——EDTA 标准滴定溶液对氟化钙的滴定度, 单位为克每毫升(g/mL);
- V——试料溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- V₁——分取试料溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- V₂——滴定分取试料溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

- V_0 ——滴定分取空白试验溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 m ——试料量,单位为克(g);
 A ——该试料中碳酸钙的质量分数换算成相当的氟化钙质量分数,数值以%表示, $A = w_{\text{CaCO}_3} \times 0.7808$ 。碳酸钙量的测定方法见 GB/T 5195.2 中 EDTA 滴定法。

3.6 允许差

实验室间分析结果的差值不大于表 1 所列允许差。

表 1

%

氟化钙的质量分数	允许差
60.00~70.00	0.30
>70.00~90.00	0.40
>90.00	0.50

4 蒸馏-电位滴定法测定氟化钙含量

4.1 原理

在高氯酸存在下,通过温度控制装置于 $135^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 用水蒸气将试料中的氟蒸馏分离,蒸馏液以氢氧化钠溶液吸收,用氟离子选择电极作电位指示电极,以硝酸镧标准滴定溶液滴定蒸馏液中的氟量,计算氟化钙的质量分数。

4.2 试剂

分析中仅使用确认的分析纯试剂、蒸馏水或纯度相当的水。

4.2.1 高锰酸钾:结晶状。

4.2.2 氟化钠:按下法重结晶。

取 5 g 氟化钠溶于 125 mL 水中,用布氏漏斗减压过滤。滤液在铂皿内中蒸发至 60 mL 左右,冷却至约 50°C ,用离心法将氟化钠晶体分离。用少量冷水以离心法洗晶体三次。将晶体移入铂皿中,在电烘箱中于 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥,于干燥器中冷却,在玛瑙研钵中将晶体研碎,用 0.355 mm 孔的筛过筛。将过筛物置于铂皿中,在约 600°C 的高温炉中加热 2 h,于干燥器中冷却。

4.2.3 乙醇或异丙醇。

4.2.4 高氯酸: ρ 约 1.67 g/mL。

4.2.5 高氯酸:1+6。

4.2.6 氢氧化钠溶液:40 g/L,储存于塑料瓶中。

4.2.7 硝酸镧标准滴定溶液:约 0.01 mol/L。

4.2.7.1 制备

溶解 4.33 g 硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 于不含二氧化碳水中,加 10 mL 硝酸(0.001 mol/L),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4.2.7.2 标定

称取 0.200 g(精确至 0.000 1 g)重结晶的氟化钠(4.2.2)代替试料(4.5.1),按 4.5.3 和 4.5.4 规定的步骤操作。

按式(3)计算硝酸镧标准滴定溶液(4.2.7)的滴定度。

$$T = \frac{m_1}{V_1 - V_0} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

T ——硝酸镧标准滴定溶液对氟化钠滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

V_1 ——滴定氟化钠消耗硝酸镧标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验消耗硝酸镧标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——氟化钠的质量,单位为克(g)。

4.2.8 缓冲溶液:pH6.5。

溶解 140 g 六次甲基四胺于约 800 mL 水中,用高氯酸(4.2.5)中和至 pH 值为 6.5 ± 0.2 ,用水稀释至 1 000 mL,如需要调节 pH 值至 6.5。

4.2.9 酚酞溶液:5 g/L,用 95%乙醇(体积分数)配制。

4.3 装置

通常的实验室设备以及以气体发生和吸收装置。

4.3.1 蒸馏装置由一个蒸汽发生器、一个蒸馏瓶、一个冷凝管、二个电热套和一个带有继电器的接触温度计组成,如图 1 所示。可控制蒸馏瓶的温度 $135^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

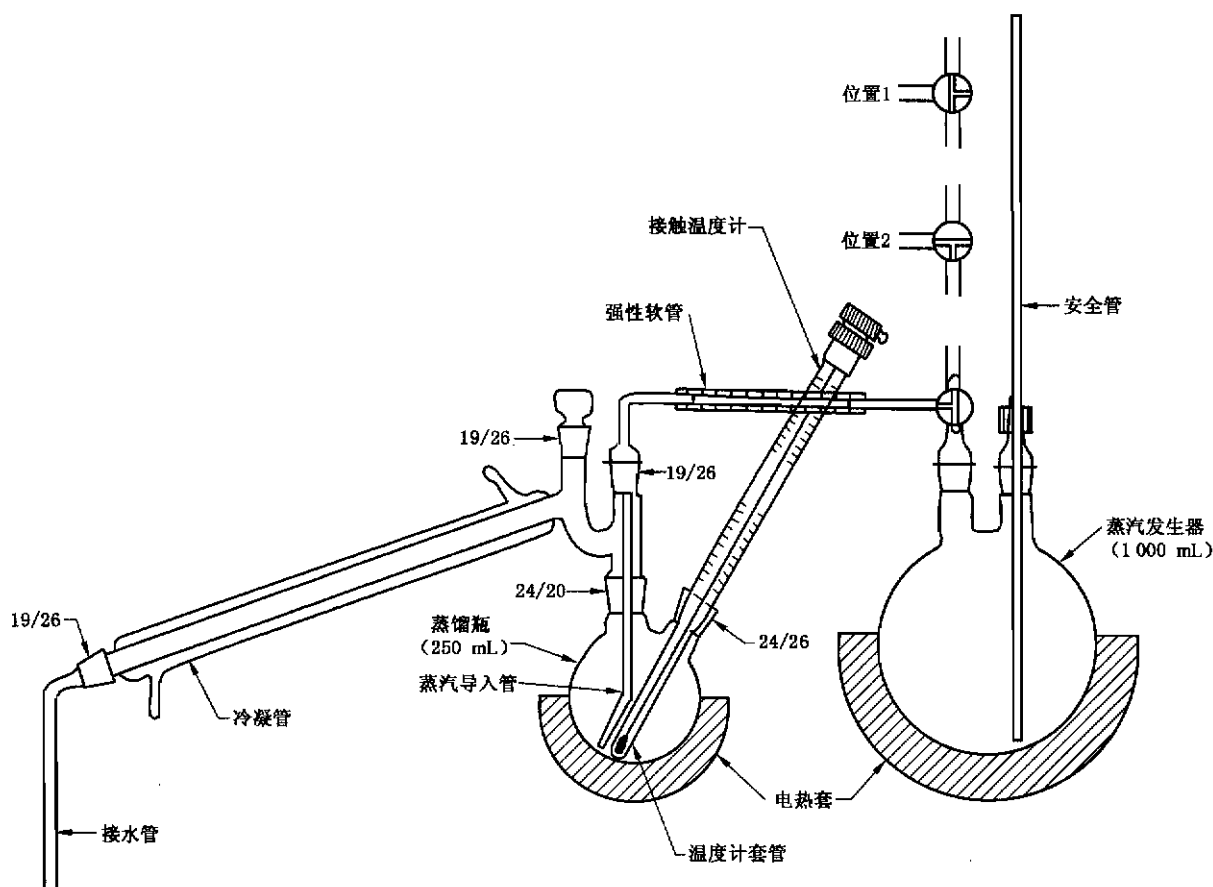


图 1 蒸馏装置

两个电热套的功率分别为:

- a) 蒸馏瓶所用的功率约为 150 W;
- b) 蒸汽发生器所用的功率约 500 W。

蒸汽发生器加热套需要有一个功率调节器以调节给出的水蒸气量。

4.3.2 磁力搅拌器。

4.3.3 pH 计:配有玻璃电极和饱和甘汞电极。

4.3.4 滴定管:20 mL,刻度间隔 0.02 mL。

4.3.5 氟离子选择电极。

4.3.6 参比电极,饱和甘汞电极或其他类型电极。

4.3.7 电位计,灵敏度 0.5 mV,覆盖 $-500 \text{ mV} \sim +500 \text{ mV}$ 。利用一组特殊电极,对固定的终点电位

测量,应重复在±0.5 mV。

注:也可选择商业通用的自动显示滴定曲线或自动判断滴定终点电位的装置。

4.4 试样

样品于玛瑙研钵中粉碎并全部通过0.063 mm筛孔,在电烘箱中保持温度105℃±2℃干燥2 h,干燥器中冷却。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料量

称取0.20 g试样于蒸馏瓶中,精确至0.000 2 g。

注:亦可将称取的试料置于内径约10 mm,高10 mm~12 mm,壁厚1 mm的平底直型硅硼玻璃杯中,然后将小杯连同试料置于蒸馏瓶中。

4.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.3 蒸馏

连接蒸馏装置(4.3.1)。从蒸馏装置移开接触温度计和蒸馏头,加入少许高锰酸钾(4.2.1)于蒸馏瓶中,加15 mL水,35 mL高氯酸(4.2.4),立即用蒸馏头和接触温度计封闭蒸馏装置。

取一盛有25 mL氢氧化钠溶液(4.2.6)和40 mL水的500 mL容量瓶置于接水管下,接水管插入溶液中。

转动蒸汽发生器和蒸馏装置间三通开关于位置1,接触温度计设定为135℃,接通蒸馏瓶和蒸汽发生器的电源。将蒸馏瓶内溶液加热至135℃(约15 min),转动三通开关于位置2,蒸汽进入蒸馏瓶,控制蒸汽量至每分钟流出10 mL蒸馏液。收集约400 mL蒸馏液,停止蒸馏。

用水冲洗接水管的内外壁,洗液洗入500 mL容量瓶中。以酚酞溶液(4.2.9)为指示剂,用高氯酸(4.2.5)中和蒸馏液。用水稀释至刻度,混匀。

4.5.4 电位滴定

从500 mL容量瓶中移取50.00 mL试液于250 mL烧杯中,加10 mL缓冲溶液(4.2.8)和60 mL乙醇(或异丙醇)(4.2.3)。将磁力搅拌器的转子放入烧杯,烧杯置于搅拌器上,插入氟离子选择电极(4.3.5)和参比电极(4.3.6),并与电位计连接(4.3.7)。开动磁力搅拌器,用硝酸镧标准滴定溶液(4.2.7)滴定,滴定速度不大于3.0 mL/min,记录滴定的体积和相应的电位读数。当电位变化速度加快,以较慢速度滴定。从绘制的或记录的滴定曲线确定滴定终点。

4.6 结果计算

氟化钙的含量以氟化钙质量分数(%)计,按式(4)计算:

$$w_{\text{CaF}_2} = \frac{0.9297 \times T \times (V_1 - V_0) \times 10}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

或以氟质量分数(%)计,按式(5)计算:

$$w_{\text{F}} = \frac{0.4524 \times T \times (V_1 - V_0) \times 10}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

w_{CaF_2} ——氟化钙的质量分数,数值以%表示;

w_{F} ——氟的质量分数,数值以%表示;

T ——硝酸镧标准滴定溶液对氟化钠滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

V_1 ——滴定分取的试料溶液消耗硝酸镧标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验消耗硝酸镧标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料质量,单位为克(g);

0.9297——硝酸镧标准滴定溶液对氟化钠滴定度换算为对氟化钙滴定度的系数;

0.4524——硝酸镧标准滴定溶液对氟化钠滴定度换算为对氟滴定度的系数。

4.7 允许差

在重复性条件下的两次独立测量结果的差值不大于表 2 所规定的允许差。

表 2

%

氟化钙的质量分数	允许差
≥ 90.00	1.00

5 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 鉴别试料,实验室的分析日期等资料；
- b) 遵守本标准规定的程度；
- c) 分析结果和表示；
- d) 测定中观察到的异常现象；
- e) 对分析结果可能有影响而本标准未包括的操作,或者自选的操作。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
萤 石 氟 化 钙 含 量 的 测 定
GB/T 5195.1—2006

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

网址 www.bzcbs.com

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字

2006年12月第一版 2006年12月第一次印刷

*

书号:155066·1-28371 定价 10.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 5195.1—2006