

铁矿石化学分析方法
高锰酸钾容量法测定钙量

UDC 622.341.1
:543.06

GB 6730.13—86

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

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 $C(\text{KMnO}_4) = 0.02\text{mol/l}$ ：
 - 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)^{①②}，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埚中，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，并洗净铂坩埚。

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