

# 中华人民共和国国家标准

## 硅钙合金化学分析方法 EDTA 滴定法测定钙量

Methods for chemical analysis of calcium-silicon

The EDTA titrimetric method for the  
determination of calcium content

UDC 669.782.5'891  
:543.244.6  
:546.41  
GB 4700.2—88

代替 GB 4700.2—84

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了 EDTA 滴定法测定钙量。

本标准适用于硅钙合金中钙量的测定,测定范围:20.00%~36.00%。

### 2 方法提要

试样以硝酸和氢氟酸溶解,高氯酸冒烟除去氟离子,用盐酸溶解,以氢氧化铵中和过滤分离铁等杂质。然后在 pH 不小于 12 时,加入钙指示剂,用 EDTA 标准溶液进行滴定,根据 EDTA 标准溶液的消耗量,计算钙的百分含量。

### 3 试剂

3.1 氯化铵。

3.2 氢氟酸( $\rho$  1.15 g/mL)。

3.3 高氯酸( $\rho$  1.67 g/mL)。

3.4 硝酸(1+1)。

3.5 盐酸(2+1)。

3.6 盐酸(1+10)。

3.7 氢氧化铵(1+1)。

3.8 氯化铵溶液:20 g/L。

3.9 氢氧化钾溶液:0.45 g/mL。

3.10 盐酸羟胺溶液:60 mg/mL。

3.11 氢氧化钠溶液:0.1 g/mL。

3.12 氢氧化镁乳液:称取 5 g 氯化镁( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),溶解于 240 mL 水中,加入 10 mL 氢氧化钠(0.2 g/mL),剧烈摇动后使其成为乳状。

3.13 甲基红溶液:称取 0.2 g 甲基红溶于 90 mL 乙醇中,用水稀释至 100 mL,混匀。

3.14 钙指示剂:称取 0.2 g 钙指示剂[2-羟基-1-(2-羟基-4-磺基-1-萘基偶氮)-3-萘甲酸钠],加入 20 g 硫酸钾在研钵中充分研碎,混匀。

3.15 铬黑 T 溶液:称取 0.2 g 铬黑 T( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_3\text{SNa}$ ),加入 15 mL 三乙醇胺,加入 5 mL 乙醇,混匀。

3.16 氨性氯化铵缓冲溶液:称取 67.5 g 氯化铵溶于水中,加入 570 mL 氢氧化铵( $\rho$  0.9 g/mL),以水稀释至 1 000 mL,混匀。此溶液为 pH 10。

3.17 锌标准溶液： $c(\text{Zn}^{2+})=0.01000\text{ mol/L}$ 。

称取0.3269 g 纯锌(99.99%) [锌表面如已被氧化,可依次用盐酸(1+1)、水、丙酮洗涤,然后于110℃干燥5 min 后再使用],加入约50 mL 水、20 mL 盐酸(3.5)、5滴溴水,加热溶解,煮沸除去溴,冷却后移入500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.18 EDTA 标准溶液： $c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.01\text{ mol/L}$ 。

### 3.18.1 配制

称取3.722 g 乙二胺四乙酸二钠溶于水中,移于1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

### 3.18.2 标定

移取25.00 mL 锌标准溶液(3.17),加入约75 mL 水,用氢氧化钠溶液(3.11)中和至呈微碱性反应,然后加入2 mL 氨性氯化铵缓冲溶液(3.16),混匀。加入3滴铬黑 T 溶液(3.15),此时溶液呈酒红色,以 EDTA 标准溶液(3.18.1)滴至溶液呈亮蓝色。

按公式(1)计算 EDTA 标准溶液的浓度:

$$c_2 = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中： $c_2$ ——标定后 EDTA 标准溶液的浓度, mol/L;

$c_1$ ——锌标准溶液(3.17)的浓度, mol/L;

$V_1$ ——移取锌标准溶液(3.17)的体积, mL;

$V_2$ ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL。

## 4 试样

试样应通过0.125 mm 筛孔。

## 5 分析步骤

### 5.1 试样量

称取0.200 0 g 试样。

### 5.2 空白试验

随同试样做空白试验。

### 5.3 测定

5.3.1 将试样(5.1)置于铂皿中,加入10 mL 硝酸(3.4),滴加约5 mL 氢氟酸(3.2)。边用水冷却边分解,待剧烈作用停止后,再加入10 mL 高氯酸(3.3),蒸发至冒高氯酸白烟,取下铂皿,用水冲洗皿壁,再蒸发至冒高氯酸白烟,将其体积浓缩至约3 mL。

5.3.2 取下铂皿冷却,加入30 mL 温盐酸(3.6),使可溶性盐类溶解。转移到300 mL 烧杯中,加入2 g 氯化铵(3.1)、数滴甲基红溶液(3.13),边搅拌边缓慢加入氢氧化铵(3.7)至溶液呈黄色,加热煮沸5 min 后以定量滤纸过滤,滤液盛于300 mL 烧杯中为主液。滤纸上沉淀用少量温盐酸(3.6)洗涤数次,再用温水洗净,加热使沉淀溶解。加入数滴甲基红溶液(3.13),再用上述同样的方法使之生成沉淀,然后过滤,用温氯化铵溶液(3.8)洗涤5~6次,弃去沉淀。滤液并于主液中,转移到250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5.3.3 移取25.00 mL 溶液(5.3.2)置于300 mL 锥形瓶中,加水稀释至约50 mL,加入4 mL 氢氧化钾溶液(3.9),振荡混匀后放置3~4 min,加入5 mL 盐酸羟胺溶液(3.10)、0.1 g 钙指示剂(3.14),用 EDTA 标准溶液(3.18.2)进行滴定,当溶液由紫红色开始变成蓝色时,加入4 mL 氢氧化镁乳液(3.12),继续滴定至溶液呈纯蓝色为终点。

## 6 分析结果的计算

按公式(2)计算钙的百分含量:

$$\text{Ca}(\%) = \frac{(V_3 - V_4) \cdot c_2 \times 0.04008}{m_0 \cdot r} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $V_3$ ——滴定试液时所消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$V_4$ ——空白试验时所消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$c_2$ ——标定后 EDTA 标准溶液浓度, mol/L;

$m_0$ ——试样量, g;

$r$ ——试液分取比;

0.04008——1.00 mL EDTA 标准溶液 [ $c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1.000 \text{ mol/L}$ ] 相当于钙的质量, g。

注: 分析结果表示至小数点后第二位。

## 7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于下表所列允许差。

钙 量	允 许 差
20.00~25.00	0.40
>25.00~36.00	0.50

## 附加说明:

本标准由首都钢铁公司铁合金厂负责起草。

本标准水平等级标记 GB 4700.2—88 I