

EDTA 滴定法测定萤石中氟化钙含量的方法改进

张越

(长春黄金研究院有限公司, 长春 130012)

摘要 建立了 EDTA 滴定法测定矿石中氟化钙的方法。引入了钙乙酸为溶解试样的溶剂, 溶解样品中的碳酸钙, 同时, 通过同离子效应减少氟化钙的溶解度。实验中探究了钙离子的浓度与氟化钙溶解度的关系, 通过对比实验确定选择了含钙乙酸的最佳浓度(10 g/L)。同时, 对实验中的其他条件也进行了相应的探究与优化, 确定最佳实验条件为: 最小称样量为 0.5 g, 洗涤沉淀用水量为 50 mL 左右, 第二次过滤时的洗涤次数为 8~10 次, 滴定时加入氢氧化钾的量为 20 mL。方法的精密度(0.10%)和准确度(0.08%)皆能满足实验要求。

关键词 萤石; EDTA; 容量法; 氟化钙

中图分类号: O655.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2019)04-0036-04

An Improved Method for Determination of Calcium Fluoride in Fluorite by EDTA Titration

ZHANG Yue

(Changchun Gold Research Institute, Co., LTD., Changchun, Jilin 130012, China)

Abstracts A method for determination of calcium fluoride in ore by EDTA titration was established. Calcium acetate was introduced as the solvent to dissolve the sample, calcium carbonate in the sample was dissolved, and the solubility of calcium fluoride was reduced by the same ion effect. In the experiment, the relationship between the concentration of calcium ions and the solubility of calcium fluoride was explored, and the optimal concentration (10 g/L) containing calcium acetic acid was determined through comparative experiment. At the same time, other conditions in the experiment were also explored and optimized, and the optimal experimental conditions were determined as follows; the minimum weighing sample size was 0.5 g. Washing and precipitation water consumption is about 50 mL; The washing times of the second filtration were 8–10 times. The amount of potassium hydroxide added in titration was 20 mL. The precision (0.10%) and accuracy (0.08%) of the method can meet the experimental requirements.

Keywords calcium fluoride; EDTA; titration; calcium fluoride

收稿日期: 2019-03-01 修回日期: 2019-04-09

作者简介: 张越, 女, 工程师, 主要从事矿物分析测试及化学分析方法研究。E-mail: 237355369@qq.com

本文引用格式: 张越. EDTA 滴定法测定萤石中氟化钙含量的方法改进[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4): 36-39.

ZHANG Yue. An Improved Method for Determination of Calcium Fluoride in Fluorite by EDTA Titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 36-39.

前言

一些文献中提到用仪器测定萤石中氟化钙的含量,例如X射线荧光光谱法^[1]、ICP-AES法、离子色谱法等,但对于缺乏硬件设施的实验室来讲应用范围不是很广。因此EDTA滴定法在此方面具有一定优势^[2],萤石中氟化钙的测定一般采用国家标准方法,虽然国家标准方法也是EDTA滴定法,但是考虑到其是用萤石中的总钙量减去碳酸钙的含量而得到(分别是两个分析方法),因此测定步骤繁琐,分析流程长,不适用大批量分析。另外,有些滴定法的熔融步骤中用到铂坩埚,其价格昂贵,加大了实验成本,也不适合批量测定。因此在保证结果精密度准确度的前提下,一种简单、快捷且成本低廉的分析方法成为实验室的迫切需求。

通过实验方法建立氟化钙与含钙乙酸浓度的关系,含钙乙酸的作用在于溶解碳酸钙,降低氟化钙的溶解度,从而可以确定含钙乙酸的最佳浓度。免去了有些方法中总量钙减去碳酸钙量的繁琐,增加了实验的可行性。与国家标准需要两种方法(GB/T 5195.1—2006和GB/T 5195.2—2006)测定氟化钙含量相比^[3],只通过两次过滤,分别保留滤渣和滤液,再分取适量滤液进行滴定,大大简化了分析流程,减少了分析周期,适合实验室的批量检测;且实验中没有用到铂坩埚等昂贵的器具,又降低了实验室成本。在研究过程中通过对多个标准样品进行平行测定,其精密度与准确度均能满足要求。本方法也无需校正系数,又增加了结果的准确度,减少系统误差的出现。

1 实验部分

1.1 主要试剂

无水乙醇(分析纯),实验用水为去离子水。

乙酸(1+9):量取100 mL水于1 000 mL烧杯中,加入900 mL冰乙酸,混匀。

含钙乙酸溶液(10 g/L):称取5 g碳酸钙(质量分数大于95%),置于400 mL烧杯中,盖上表面皿,加入150 mL乙酸溶液(1+9),加热至沸腾,驱尽二氧化碳,冷至室温,再用乙酸溶液(1+9)稀释至500 mL,摇匀。

盐酸-硼酸-硫酸混合酸:称取12.5 g硼酸(质量分数大于95%)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。

氢氧化钾溶液(200 g/L):称取200 g氢氧化钾(质量分数大于95%)于烧杯中,加水溶解,稍冷,稀释至1 000 mL,移入聚乙烯试剂瓶中保存。

三乙醇胺(1+2):取100 mL三乙醇胺与200 mL水混匀。

混合指示剂:称取0.20 g钙黄绿素($C_{30}H_{26}N_2O_3$)、0.12 g百里香酚酞($C_{28}H_{30}O_4$)和20 g无水硫酸钾于研钵中研匀,移至试剂袋中,于105℃±5℃干燥1 h,冷却后,盛于磨口瓶中备用。

氟化钙标准溶液(1.560 1 mg/mL):称取1.000 8 g预先在105~110℃干燥2 h并在干燥器中冷却至室温的碳酸钙($\omega > 99.99\%$)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,加入100 mL水,加热至沸腾,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。

EDTA标准滴定溶液:称取58 g乙二胺四乙酸二钠于10 L试剂瓶中,加水至刻度,摇动溶解,放置稳定3 d,标定前摇动100次。

EDTA标准滴定溶液的标定:移取20.00 mL上述氟化钙标准溶液3份,分别置于250 mL烧杯中,加水75 mL,加入5 mL三乙醇胺(1+2),20 mL氢氧化钾溶液(200 g/L),加适量混合指示剂,用EDTA标准滴定溶液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。随同做空白实验。3份氟化钙标准溶液消耗EDTA标准滴定溶液体积的极差不超过0.10 mL,否则重新标定。

按式(1)计算EDTA标准滴定溶液的滴定度:

$$T = \frac{1.5601 \times 20.00}{(V_1 - V_0) \times 1000} \quad (1)$$

式中:

T ——EDTA标准滴定溶液对氟化钙的滴定度, g/mL;

V_1 ——滴定3份氟化钙标准溶液消耗EDTA标准滴定溶液体积的平均值, mL;

V_0 ——空白试样消耗EDTA标准滴定溶液的体积, mL;

1.2 样品处理

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,置于干燥器中冷却。

称取0.50 g试样(精确至0.000 1 g),将称取

的试料放入 250 mL 烧杯中,加入 1 mL 无水乙醇润湿,加 10 mL 含钙乙酸(10 g/L)溶液。盖上表面皿,摇动烧杯,使其分散,加热沸腾 3 min,保温 2 min,立即趁热用慢速定量滤纸过滤,用温水冲洗烧杯和不溶渣 4 次,洗涤至溶液总体积为 40~50 mL,弃去滤液。

将滤纸和不溶渣放入原烧杯中,用水冲洗烧杯壁后,加入 50 mL 盐酸-硼酸-硫酸混合酸,盖上表面皿,煮沸 30 min(每隔 5 min 摇动一次)。取下,用热水稀释至 100 mL,用中速滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中,用热水洗涤 8~10 次,冷至室温,加水稀释至标线,摇匀。

1.3 滴定方法

分取 25 mL 试液于 250 mL 烧杯中,加水 75 mL,加入 5 mL 三乙醇胺(1+2),20 mL 氢氧化钾溶液(200 g/L),加入 0.1 g 混合指示剂,用 EDTA 标准溶液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。

表 1 氟化钙在不同浓度含钙乙酸中的溶解度(25 °C)

Table 1 Solubility of calcium fluoride in calcium acetic acid of different concentrations

含钙乙酸浓/(g·L ⁻¹)	氟化钙溶解度/g	含钙乙酸浓/(g·L ⁻¹)	氟化钙溶解度/g	含钙乙酸浓/(g·L ⁻¹)	氟化钙溶解度/g
1.0	0.47	7.0	0.30	11.0	0.007
3.0	0.40	8.0	0.25	12.0	0.007
5.0	0.38	9.0	0.05	13.0	0.008
6.0	0.35	10.0	0.009	14.0	0.007

由图 1 可知,随着含钙乙酸浓度的增加,氟化钙的溶解度降低,但是浓度大于 9 g/L 时,氟化钙溶解度降低不明显,当浓度大于 10 g/L 时,氟化钙溶解度趋于平稳,故选择 10 g/L 的含钙乙酸为溶解样品溶剂的浓度。

2.2 最小称样量的确定

分别称取 GBW07253 标准样品 0.20、0.30、0.40、0.50、0.60 g,分别按样品处理方法溶解样品,测定氟化钙,实验结果见表 2

表 2 不同称样量的精密度结果

Table 2 The accuracies of different weightings

称样量/g	CaF ₂ 精密度/%
0.20	1.3
0.30	0.99
0.40	0.72
0.50	0.13
0.60	0.11

一般情况下,称量样品最小量取决于两个原因,一是样品均匀度;二是天平的感量。由表 2 可知,随着称样量的增大,样品中 CaF₂ 的测定精密度呈下

2 结果与讨论

实验中试料处理方法的选择、试剂加入量、精密度的准确度分别通过萤石标准样品(YSB14797、GBW07253、YSB14792)进行验证。

2.1 试样处理方法的选择

滴定法测定萤石中氟化钙,前处理大体选用乙酸溶解法^[4],考虑到前处理中主要除去的物质为碳酸钙等溶于乙酸中的含钙杂质,但因为氟化钙在乙酸中也有一定的溶解度,所以采用含钙乙酸处理^[5]试料,用同离子效应把氟化钙的溶解度降到最低^[6],通过配制不同浓度的含钙乙酸(乙酸浓度固定为 10%,不同浓度具体指溶解在 10% 乙酸中碳酸钙的浓度),在 25 °C 时,将氟化钙固体加入到 100 g 的不同浓度的含钙乙酸中,观察其溶解情况,记录完全溶解的氟化钙的质量。得出氟化钙在不同浓度的含钙乙酸中的溶解度,具体数据见表 1。

降趋势,综合各方面的因素,确定本方法的最小称样量为 0.5 g。

2.3 洗涤沉淀用水量的确定

将称取的试样放入 250 mL 烧杯中,加入 1 mL 无水乙醇润湿,加 10 mL 含钙乙酸溶液。盖上表面皿,摇动烧杯,使其分散,加热沸腾 3 min,保温 2 min,立即趁热用慢速定量滤纸过滤,用温水冲洗烧杯和不溶渣 4 次,洗涤至溶液总体积分别为 30、50、80、100 mL,弃去滤液。其他步骤与实验一致。实验结果见表 3。

表 3 洗涤沉淀用水量的确定

Table 3 Determination of water consumption about washing precipitation

用水体积/mL	CaF ₂ 测定值/%			平均 值/%	标准 值/%	RSD/ %
30	85.63	85.79	85.88	85.77		0.15
50	85.19	85.30	85.19	85.23	85.21	0.07
80	85.01	84.96	84.77	84.91		0.15
100	84.73	84.79	84.62	84.71		0.10

由表 3 可知,当用水体积增加时,测定结果呈现

降低的趋势,这是因为当用水体积较少时,含钙乙酸没有被洗净,随沉淀进入后续的测定过程中,所以造成结果偏高;当用水体积较多时,由于氟化钙在水中也有一定的溶解度,所以洗涤沉淀用水较多时,会带走一定量的氟化钙,造成结果的偏低。由此确定洗涤用水量为 50 mL 左右。

2.4 第二次过滤时洗涤次数的确定

本实验采用的是两次过滤,第一次是用适当的水量洗去溶解试样的含钙乙酸,防止钙离子干扰后续的测定,第二次是用热水洗涤 8~10 次,将混酸把样品溶解出来的钙离子洗入容量瓶中,以便后续的测定。本实验将第二次的洗涤次数分别设置为 2~3 次,8~10 次,15~17 次。实验结果见表 4。

表 4 第二次过滤不同洗涤次数的实验结果

Table 4 Experimental results of different washing times after second filtration

洗涤次数/次	CaF ₂ 测定值/%			平均 值/%	标准 值/%	RSD/ %
2~3	84.96	84.78	84.88	84.87		0.11
8~10	85.03	85.10	85.12	85.08	85.21	0.06
15~17	85.09	85.11	85.13	85.11		0.02

由表 4 实验结果可以看出,随着第二次过滤洗涤次数的增加,氟化钙的测定结果呈现先增加,后不变的趋势,因此确定最佳洗涤次数为 8~10 次。

2.5 滴定时氢氧化钾加入量的确定

此方法对 pH 值要求很高,滴定时不同的 pH 值对结果的影响很大,本实验中控制 pH 值的主要是氢氧化钾的加入量,因此设定不同的氢氧化钾体积来探索最佳加入体积。实验结果见表 5。

表 5 不同氢氧化钾的量对实验结果的影响

Table 5 Effects of different potassium hydroxide amounts on experimental results

氢氧化钾 用量/mL	CaF ₂ 测定值/%			平均 值/%	标准 值/%	RSD /%
10	85.64	85.77	85.87	85.76		0.13
20	85.03	85.11	85.09	85.08	85.21	0.05
30	84.91	84.88	84.79	84.86		0.07

由表 5 实验结果看出,随着氢氧化钾加入量的增加,实验结果呈偏低趋势,实验证明,当氢氧化钾加入量为 20 mL 时,溶液 pH 值为 13~14 时,实验结果最为准确。

2.6 方法的精密度和准确度

用国家标准物质 GBW07253 和 YSB14792-02 来验证方法的精密度和准确度。分别称取两种样品各 11 份,按照实验方法进行处理,具体结果见表 6。由结果可以看出,本实验方法对于国家标准物质 GBW07253 的检测结果的平均值为 85.16%,精密度为 0.10%,准确度为 0.06%($n=11$);对于国家标准样品 YSB14792-02 的检测结果的平均值为 0.10%,精密度 65.73%,准确度为 0.10%($n=11$),皆能达到要求,实验证明以上通过实验确定的条件皆可行。

表 6 方法的精密度及准确度

Table 6 Precision and accuracy of the method($n=11$)

标样名称	RSD/%	平均值/%	标准值/%	RE/%
GBW07253	0.10	85.16	85.21	0.06
YSB14792-02	0.10	65.73	65.80	0.10

3 结论

通过实验确定了萤石中氟化钙测定的条件,含钙乙酸的浓度为 10 g/L;最小称样量为 0.5 g;洗涤沉淀用水量为 50 mL 左右;第二次过滤时的洗涤次数为 8~10 次;滴定时加入氢氧化钾的量为 20 mL;方法的精密度(0.10%)和准确度(0.08%)皆能满足实验要求。

参考文献

- [1]兆杰,王晓旋,黄健强,等. X 射线荧光光谱法测定萤石中 CaF₂、CaCO₃、S、Fe 及 SiO₂ [J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2017,7(3):55-58.
- [2]贺桂荣. EDTA 容量法测定萤石中氟化钙 [J]. 大型铸锻件 (Heavy Casting and Forging), 2002,95(1):45-46.
- [3]冯莉. EDTA 滴定法测定萤石中的 CaF₂ [J]. 贵州化工 (Guizhou Chemical Industry), 2003,28(4):29-30.
- [4]罗素华. 盐酸-硼酸分解-EDTA 容量法快速测定萤石中的氟化钙 [J]. 铜业工程 (Copper Engineering), 2003(3):37-38.
- [5]钟平. 赣南萤石中 CaF₂ 含量的 EDTA 快速测定 [J]. 江西化工 (Jiangxi Chemical Industry), 2006(3):102-103.
- [6]王峰. 含碳酸钙、硫酸钙的萤石矿物测定方法改进 [J]. 科技创业 (Technology Review), 2013(7):163-164.