



www.chinastandard.com

APT 渣化学分析方法 钙含量的测定

Chemical analysis methods for Residue from the Production of Ammonium
Paratungstate- Determination of calcium content

(送审稿)

(本稿完成日期：2019年07月30日)



www.chinastandard.com

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

发 布

前 言

T/GZNFS XXXX《APT渣化学分析方法》共分为5个部分：

- 第1部分：钨含量的测定；
- 第2部分：钼含量的测定；
- 第3部分：硅含量的测定；
- 第4部分：磷含量的测定；
- 第5部分：钙含量的测定；

本部分为T/GZNFS XXXX的第5部分。

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由赣州市有色金属学会提出并归口。

本部分负责起草单位：赣州有色冶金研究所。

本标准参与起草单位：江西钨业控股集团有限公司、赣州华兴钨制品有限公司。

本标准主要起草人：赖剑，李智勇，赵之连，何静，吕平，钟敏。

本标准参与起草人：



www.chinatungsten.com



www.chinatungsten.com

APT 渣化学分析方法 钙含量的测定

1 范围

T / GZNFS XXXX的本部分规定了APT渣中钙含量的测定方法。

本部分适用于APT渣中钙含量的测定，测定范围（质量分数）：10.00 %～30.00 %。

2 方法原理

试样经氢氟酸，硫酸分解，以饱和草酸铵浸取，使钙以草酸钙沉淀而与钨、铁、锰等元素分离，过滤后用硝酸-高氯酸溶解沉淀并破坏滤纸。在稀盐酸溶液中，用三乙醇胺掩蔽残留的铁、锰等。以钙黄绿素-百里酚酞作指示剂，在PH值大于12时以EDTA标准溶液滴定。

3 试剂与材料

除非另有说明，本部分所用试剂均为符合国家标准或行业标准的分析纯试剂，所用水均为二级水。

3.1 草酸铵。

3.2 氢氟酸（ ρ 1.15 g/mL）。

3.3 硫酸（ ρ 1.84 g/mL）。

3.4 草酸铵饱和溶液：过滤后使用。

3.5 草酸铵洗液（2 g/L）。

3.6 盐酸（ ρ 1.19 g/mL）。

3.7 盐酸溶液（1+1）。

3.8 氨水溶液（1+1）。

3.9 高氯酸-硝酸混合酸：高氯酸20 mL，硝酸80 mL混匀。

3.10 氢氧化钾溶液（150 g/L）。

3.11 三乙醇胺溶液（1+1）。

3.12 混合指示剂：0.10 g钙黄绿素，0.06 g百里酚酞与10 g硫酸钾混合，研磨均匀。

3.13 钙标准溶液：称取2.497 2 g碳酸钙[$w(\text{CaCO}_3) \geq 99.95\%$ ，经105 °C～110 °C烘干1 h]，置于250 mL烧杯中，加入10 mL盐酸溶液（3.7）溶解后，煮沸驱除二氧化碳，冷却，移入1 000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，此溶液每毫升含钙1 mg。

3.14 EDTA标准溶液（ $c \approx 0.02 \text{ mol/L}$ ）：

3.14.1 配制：称取15 g EDTA溶解于200 mL热水中，过滤，以水稀释至约2 000 mL，混匀。

3.14.2 标定：移取10.00 mL钙标准溶液（3.13）置于300 mL烧杯中，以水稀释至100 mL，加入10 mL三乙醇胺溶液（3.11）、20 mL氢氧化钾溶液（3.10）和0.1 g混合指示剂（3.12），衬以黑色背景，用EDTA标准溶液（3.14）滴定至绿色荧光消失即为终点。

按式（1）计算EDTA标准溶液浓度：

$$c = \frac{\rho v_2}{M(V_1 - V_0)} \dots \dots \dots (1)$$

- c ——EDTA标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
 ρ ——钙标准溶液的浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；
 V_2 ——钙标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；
 V_1 ——滴定消耗EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；
 V_0 ——空白试液滴定消耗EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；
 M ——钙的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

4 试样

- 4.1 试样应通过0.074 mm筛。
 4.2 试样预先在105℃~110℃烘2 h，置于干燥器中冷却至室温。

5 分析步骤

5.1 试料

称取0.1 g试样（4），精确至0.000 1 g。

5.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

5.3 空白试验

随同试料（5.1）进行空白试验。

5.4 测定

5.4.1 称取试料（5.1）于100 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入15 mL氢氟酸（3.2），5 mL硫酸（3.3），加热至白烟冒尽。取下，冷却后加2 mL盐酸（3.6），加入少量水，加热煮沸使盐类溶解。取下，冷却。

5.4.2 将试液（5.4.1）移入300 mL烧杯中。加入150 mL草酸铵饱和溶液（3.4），加热煮沸，取下，稍冷，用氨水溶液（3.8）调至PH3~4（用精密PH试纸检查），加入2 g草酸铵（3.1）搅拌使草酸钙沉淀，加热煮沸，保温30 min，冷却，静置2 h以上。

5.4.3 用慢速定量滤纸过滤，以草酸铵洗液（3.5）将沉淀移至滤纸上，用洗液洗涤沉淀10~12次，将沉淀连同滤纸移入原烧杯中，加入35 mL高氯酸-硝酸混合酸（3.9）在加热至白烟冒尽，稍冷，加入1 mL盐酸（3.6），用水吹洗表面皿及杯壁，低温加热至沉淀溶解，取下，加入水至体积100 mL左右。

5.4.4 加入10 mL三乙醇胺溶液（3.11）、15 mL氢氧化钾溶液（3.10）和0.1 g混合指示剂（3.12），衬以黑色背景，用EDTA标准溶液（3.14）滴定到绿色荧光消失即为终点。

6 分析结果计算

钙含量以钙的质量分数 $w(\text{Ca})$ 计，数值以%表示，按式（2）计算：

$$w(\text{Ca}) = \frac{cM(V_1 - V_0)}{m_0} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

式中：

- c ——EDTA标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
 M ——钙的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；
 V_1 ——试液滴定消耗EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_0 ——空白试液滴定消耗EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m_0 ——试料的质量，单位为克（g）。

7 精密度

7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（ r ），超过重复性限（ r ）的情况不超过5%。重复性限（ r ）按表1数据采用线性内插法求得：

表1

质量分数/%	重复性限（ r ）/%
11.79	0.14
17.70	0.14
28.72	0.25

注：重复性限（ r ）为 $2.8 \times S_r$ ， S_r 为重复性标准差。

7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于0.30%。

8 质量保证和控制

分析时，用标准样品或控制样品进行校核，或每月至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时，应找出原因。纠正错误后，重新进行校核。