

EDTA 容量法测定大理魏山牛街萤石中氟化钙含量方法改进

李超^{1,2,3*}

(1. 自然资源部三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 昆明 650051; 2. 云南省三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 昆明 650051; 3. 云南省地质矿产勘查开发局中心实验室, 昆明 650217)

摘要: **目的** 研究讨论萤石中氟化钙 EDTA 检测的改进方法。**方法** 依照 GB/T 5195.1—2017《萤石 氟化钙含量的测定 EDTA 滴定法》, 建立实验数据, 计算各数据的标准偏差、精密度、正确度。**结果** 新方法测量数据标准偏差在 0.0286~0.0438 之间, 分析结果可靠, 精密度在 0.03%~0.05% 之间。**结论** 优化后的分析方法精密度和准确度都能满足试验要求, 可用于大理魏山牛街萤石中氟化钙的测定。

关键词: 氟化钙; 容量法; 检测

0 引言

萤石也叫做“氟石”, 由于可以在紫外线下发出荧光色, 所以也被叫做“夜明珠”, 它有黄色、红色、紫色等的晶体, 非常有观赏价值。宝石级别的萤石主要分布在美国、哥伦比亚、加拿大、澳大利亚、墨西哥等地, 萤石在中国占比最多, 占世界的 35% 之多。萤石的用途很广, 但高品质的萤石却不多, 因此选矿时需要提高萤石的品味以适应各种用途。萤石的主要化学成分是氟化钙, 所以化学检测氟化钙的含量对萤石及其主要^[1]。

当前检测氟化钙采用的是 GB/T 5195.1—2017 EDTA 容量法^[2]。此方法的测定方法应氟化钙大于 60%。萤石分解应根据矿物的特性、分析项目的要求及干扰元素的分离等因素, 来选择合适的分离方式萤石氟化钙一般用三氯化铝溶液作为浸取溶液, 或以硼酸-盐酸浸取溶解分解(下文所采用的)。而矿石中存在的硫化钙和碳酸钙等矿物用稀醋酸分解^[3]。

鉴于氟化钙的分析流程涵盖碳酸钙分解、以硼酸-盐酸-硫酸浸取液提取氟化钙, 以及采用 EDTA 标准溶液滴定等步骤, 整体流程较长。且氟化钙微溶于稀醋酸, 因而在操作过程中, 若操作不够严谨, 将致使结果出现较大偏差; 在分离氟化钙的过程中, 若清洗不彻底, 亦会导致氟化钙含量偏低。当面临大批量氟化钙检测任务时, 该流程会致使检测进度缓慢。本文将基于萤石中氟化钙分析过程的现状, 深入剖析其中存在的问题, 并以可靠的实验数据为准则, 提出有效的优化方案, 旨在提升分析检测速度, 为实验者节省时间成本并节约大量物料。

1 材料与方法

1.1 样品选择和加工

本文采用的是三个不同含量的标准样品进行两个方法的测定进行比对, 最终得出结果的准确性和方法的可行性。选用的不同含量的氟化钙标准样品的国家编号为 GBW07253 (氟化钙含量为 85.21%±0.10%)、GBW07250 (氟化钙含量为 94.91%±0.20%)、GBW07254 (氟化钙含量为 98.59%±0.12%)。

样品主要来源于客户送检样品, 矿种复杂多样, 主要为萤石型矿种、石英-萤石型矿种、萤石-石英型矿种、重晶石-萤石型矿种、方解石-萤石型矿种、硫化物-萤石型矿种等不同结构的矿石。经过我们碎样至粒度小于 0.063 mm, 在温度 (105±5) °C^[5] 烘干、冷却后即可检测。

1.2 试剂与仪器

所有实验用水均为一级纯净水(哇哈哈饮用纯净水); 盐酸 [AR, 重庆川东(集团)化工有限公司]; 硫酸 [GR, 重庆川东(集团)化工有限公司], 硼酸 [AR, 福晨(天津)化学试剂有限公司]; 乙酸(AR, 上海申博化工有限公司); 三乙醇胺 [AR, 福晨(天津)化学试剂有限公司]; 氢氧化钾(AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 盐酸羟胺 [AR, 福晨(天津)化学试剂有限公司]; 硫酸镁(AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司)。

1.4 溶液制备

1.4.1 盐酸-硫酸-硼酸混合液

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, 加热溶液硼酸。稍冷, 移入预先盛有 25 mL 盐酸和

* 通信作者: 李超, 工程师, 研究方向为地矿、化学、检测。E-mail: 250950839@qq.com

600 mL 水的试剂瓶中, 冷却至室温, 用水稀释至 1000 mL。

1.4.2 钙黄绿素-酚酞配位剂混合指示剂

称取 0.25 g 钙黄绿素、0.1 g 酚酞配位剂和 20 g 干燥的硫酸钾, 置于研钵中研磨混匀, 存于磨口瓶中, 保持干燥。

1.4.3 氧化钙标准溶液 $\rho(\text{CaO}) = 1.00 \text{ mg/mL}$

称取 1.7848 g 预先在 120°C 烘 2 h 并冷却好的优级纯碳酸钙(CaCO_3)于 500 mL 烧杯中, 加入 100 mL 水, 小心加入 8 mL (1+1)盐酸, 摇动烧杯至完全溶解煮沸除去二氧化碳(CO_2), 冷却后移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

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

称取 8 g EDTA 二钠盐, 加水溶解, 移至 1000 mL 烧杯中, 加水至刻度, 摇匀。

1.5 标定

移取 25.00 mL 氧化钙(1.4.1)标准溶液至于 250 mL 烧杯中分别加入三乙醇胺、氢氧化钾、钙黄绿素-酚酞配位混合指示剂在黑色背景下滴定溶液荧光绿消失为 V , 同时做空白实验为 V_0 。

按下式计算 EDTA 标准溶液对氟化钙的滴定度:

$$T = (c \times V) / (V - V_0) \quad (1)$$

1.3932 为氧化钙转化成氟化钙的转化因子。实验过程中滴定得出的 V 和 V_0 以及带入公式(1)的结果见表 1。

表 1 标定 EDTA 的实验数据

$V(\text{mL})$	$V_0(\text{mL})$	$T(\text{g/mL})$
25.00	0.00	0.0008634
25.00	0.00	0.0008634
25.00	0.00	0.0008634

1.6 实验方法

1.6.1 原始方法(以下称为方法 1)

此方法采用的是稀醋酸分离碳酸钙后用盐酸-硼酸-硫酸混合液浸取分离, 并用 EDTA 滴定。

方法 1: 称 0.5 g 试样(精确至 0.0001 g)于 100 mL 洗净的烧杯中, 加入 10 mL (1+9)醋酸溶液, 盖上表面皿, 室温静置 30 min, 每 5 min 摇动一次。用少量蒸馏水冲洗表皿, 用慢速定量滤纸并加纸浆过滤(滤液不要、若要测定碳酸钙则此滤液用 250 mL 容量瓶接), 将烧杯中溶液全部分次转移到滤纸上, 用水洗涤烧杯 3~5 次及滤纸 7~8 次, 控制洗涤液总量在 20~30 mL 之间。

将滤纸放回原烧杯中, 加入 50 mL 盐酸-硼酸-硫酸混合液(1.4.1)盖上表皿, 放电热板上煮沸后在沸水浴中保温 30 min, 中途多次搅拌使氟化钙完全溶解。取下冷却, 用水吹洗表皿后用快速定性滤纸过滤溶液至 250 mL (V_0) 容量瓶中, 将溶液全部转移至漏斗上, 用热 50% 盐酸洗涤烧杯和滤纸分别 5~6 次(充分溶解氟化钙), 再用热水洗涤烧杯和滤纸各 7~8 次(使氟化钙完全滤到容量瓶中)。最后用水冲洗漏斗管, 冷却至室温后定容至刻度线, 摇匀备用^[6]。

将上述处理好的溶液分取 25 mL (V_2) 于 250 mL 三角瓶中, 加 25 mL 水、2 滴硫酸镁溶液、5 mL (1+2)三乙醇胺溶液, 0.1 g

盐酸羟胺、20 mL 20% 的氢氧化钾溶液, 适量钙黄绿素-酚酞配位混合指示剂(1.4.2), 用 EDTA 标准溶液滴定至试液荧光绿消失为终点, 记录消耗 EDTA 标准溶液的体积为 V_3 ^[7]。

结果计算, 按下式(2)计算出氟化钙的质量分数 $\omega(\text{CaF}_2)$:

$$\omega(\text{CaF}_2) = ((V_3 - V_{02}) \times V_0) / m \times V_2 \times 100\% \quad (2)$$

T —EDTA 标准溶液对氟化钙的滴定度(g/mL); V_3 —滴定样品时消耗的 EDTA 的体积(mL); V_{02} —空白消耗 EDTA 的体积(mL); V_2 —分取样品的体积(mL); V_0 —样品的体积(mL)。

1.6.2 改进方法(以下称为方法 2)

方法 2: 称 0.3 g 试样(精确至 0.0001 g)于 250 mL 细口三角瓶中, 准确加入 10 mL 8%~10% 的醋酸溶液, 室温放置 5 min 并摇动 3 次(摇动次数、力度相同)以此来分离 CaCO_3 。然后立即用慢速定量滤纸过滤(滤液不要), 分别用水洗涤烧杯和滤纸各 3 次(严格控制每次洗涤的水量以及洗涤的次数)。将滤纸放回原烧杯, 加入 50 mL 盐酸-硼酸-硫酸混合液盖上表皿加热煮沸 5 min 后用力摇匀三角瓶, 使瓶内滤纸变绒, 取下将带有绒状滤纸的溶液全部转移至 250 mL 容量瓶中, 冷却后定容摇匀放置过夜, 澄清后备用^[8]。

分取上述溶液 50 mL(若分取别的体积数, 需冲满足要求的蒸馏水至 50 mL, 保证滴定体积不低于 50 mL)在 250 mL 烧杯中, 加入(1+3)三乙醇胺溶液 5 mL, 20% 的氢氧化钾溶液 18~20 mL, 加入钙黄绿素-酚酞配位混合指示剂, 在黑色背景下用 EDTA 标准溶液滴至溶液荧光绿消失为终点记录消耗 EDTA 标准溶液为 V_3 。根据上述公式(2)算出方法 2 氟化钙的结果^[9]。

2 结果与分析

方法 1 的测定结果见表 2。方法 2 的结果见表 3。

分别用方法 1 和方法 2 测了三个不同梯度的氟化钙含量, 具体如表 4~5。

表 2 依照 GB/T 5195.1—2017《萤石 氟化钙含量的测定 EDTA 滴定法》实验数据

标准样品编号	样品消耗 EDTA 的体积 $V_3(\text{mL})$	空白消耗 EDTA 的体积 $V_{02}(\text{mL})$	结果 $\omega(\%)$
GBW07253	49.35	0.00	85.22
	49.30	0.00	85.13
	49.35	0.00	85.22
	49.40	0.00	85.30
	49.35	0.00	85.22
	49.35	0.00	85.22
GBW07250	54.95	0.00	94.89
	54.95	0.00	94.89
	55.00	0.00	94.97
	54.90	0.00	94.80
	55.05	0.00	95.06
	55.00	0.00	94.97
GBW07254	57.10	0.00	98.60
	57.15	0.00	98.69
	57.10	0.00	98.60
	57.15	0.00	98.69
	57.15	0.00	98.69
	57.10	0.00	98.60

表3 萤石中氟化钙 EDTA 滴定法优化后的实验数据

标准样品编号	样品消耗 EDTA 的 体积 V_3 (mL)	空白消耗 EDTA 的 体积 V_0 (mL)	结果 ω (%)
GBW07253	59.20	0.00	85.19
	59.25	0.00	85.26
	59.25	0.00	85.26
	59.25	0.00	85.26
	59.20	0.00	85.19
	59.20	0.00	85.19
GBW07250	66.00	0.00	94.97
	66.00	0.00	94.97
	66.05	0.00	95.05
	66.05	0.00	95.05
	66.00	0.00	94.97
	66.05	0.00	95.05
GBW07254	68.50	0.00	98.57
	68.50	0.00	98.57
	68.55	0.00	98.64
	68.50	0.00	98.57
	68.50	0.00	98.57
	68.50	0.00	98.57

表4 依照 GB/T5195.1—2017《萤石氟化钙含量的测定 EDTA 滴定法》实验数据的讨论

国家标准样品 编号	GBW07253 (85.21±0.10)%	GBW07250 (94.91±0.20)%	GBW07254 (98.58±0.12)%
编号	测定结果(%)		
平均值(%)	85.22	94.93	98.65
标准偏差(%)	0.0538	0.0897	0.0493
精密度 RSD(%)	0.06	0.09	0.05
正确度 RE(%)	0.01	0.02	0.07

表5 萤石中氟化钙 EDTA 滴定法优化后的实验数据

国家标准样品 编号	GBW07253 (85.21±0.10)%	GBW07250 (94.91±0.20)%	GBW07254 (98.58±0.12)%
编号	测定结果(%)		
平均值(%)	85.23	95.01	98.58
标准偏差(%)	0.0383	0.0438	0.0286
精密度 RSD(%)	0.04	0.05	0.03
正确度 RE(%)	0.02	0.11	0.00

通过对不同梯度含量的国家标准物质检测分析结果显示,萤石中氟化钙的 EDTA 滴定法以上两种方法的结果均满足 DZ/T 0130.2—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范的要求。优化后我们可以采用 8%~10% 的醋酸溶液分离碳酸钙,后用 50 mL 盐酸-硼酸-硫酸混合液煮沸 5 分钟把滤纸煮成绒状后直接连同滤纸和滤液一起定容到 250 mL 容量瓶中,定容摇匀过夜后取上清液来滴定氟化钙。优化方法的测量数据与标准样品值一致,标准偏差在 0.0286~0.0438 之间,分析结果可靠,精密度在 0.03%~0.05% 之间,从数据分析结果可看出有较好的正确度,实验证明改进后该方法可靠可行^[10-12]。

3 讨论与结论

经过深入研究与分析,我们全面了解了萤石中氟化钙的分析过程。由于原来使用的方法过程严谨,流程长,对于多批次,多数量,分析任务紧急的时候,无法满足客户的时效性。研究发现,删减了分析过程中第二次过滤过程,并把定容体积变小,这一改变可以大幅度减少分析时间,降低成本,在实际应用中有重要意义。然而,本研究仍存在不足之处,如测定方法的进一步优化,数据处理的精准性等等。未来,我们期待在现有的基础上深入探索,为解决复杂矿种中氟化钙的分析问题上贡献更多力量。

用此方法测定氟化钙的含量,不仅方法简单易行、便捷快速而且分析得出的结果准确、可靠,省去了许多繁琐的工序,可以极大的提高工作效率,同时也可以节约资源减少污染,该方法可用于大理巍山牛街萤石中氟化钙的测定。

参考文献

- [1] 王志德,于鑫,杨磊.氯化钙干燥剂的生产及技术改进[J].纯碱工业,2019,(03):26-28.
- [2] 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.萤石氟化钙的含量的测定EDTA滴定法和蒸馏-电位滴定法:GB/T 5195.1—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [3] 王利杰,杨志强.EDTA滴定法测定萤石中氟化钙[J].冶金分析,2018,38(12):69-74.
- [4] 菲津.萤石的开发利用及发展动向[J].建材工业信息,2004,(01):12.
- [5] 刘凯,宋茜茜,周海峰,等.氯化钙产品及其生产工艺[J].中国井矿盐,2020,51(03):5-7,14.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.萤石 氟化钙含量的测定 EDTA滴定法和蒸馏-电位滴定法:GB/T 5195.1—2017[S].北京:中国标准出版社出版,2017:1.1-9.
- [7] 范春华.萤石中CaF₂的快速测定[J].理化检验(化学分册),2002,(09):468.
- [8] 冯莉.EDTA滴定法测定萤石中的CaF₂[J].贵州化工,2003,(04):29-30.
- [9] 贺桂荣.EDTA容量法测定萤石中氟化钙[J].大型铸锻件,2002,(01):45-46.
- [10] 闵红,刘曙,朱志秀,等.用于萤石化学分析的标准样品的研制[J].理化检验(化学分册),2020,56(01):90-93.
- [11] 张晓敏.EDTA滴定法测定石灰石中氧化钙含量不确定度的评定[J].山西化工,2015,35(03):34-37.
- [12] 刘道才,谌文华,曹宏燕.萤石中碳酸钙的测定及其讨论[J].冶金分析,1994,(02):14-17.
- [13] 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(04):36-39.