

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T ××××—××××

钢渣 氧化钙含量的测定  
EDTA 滴定法

Steel slag-Determination of calcium oxide content-EDTA titration method

(报批稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。  
本文件由中国钢铁工业协会提出。

本文件由全国钢标准化技术委员会（SAC/TC183）归口。

本文件起草单位：中冶建筑研究总院有限公司、江苏省沙钢钢铁研究院有限公司、中冶节能环保有限责任公司、中国十七冶集团有限公司、湛江中冶环保运营管理有限公司、江苏省镇鑫钢铁集团有限公司、冶金工业信息标准研究院、山东省冶金科学研究院有限公司、舞阳钢铁有限责任公司、中冶检测认证有限公司、中国建材检验认证集团股份有限公司、马鞍山钢铁股份有限公司、国家水泥质量监督检验中心。

本文件主要起草人：张亮亮、卢忠飞、闫文、李业绩、仇金辉、孙健、钱元弟、李惊涛、朱晓华、邱桂博、徐飞、张若鹏、高华东、焦礼静、刘伟、何兆芳、韩蔚、王立霞、陈淑云、赵希文、张继明、牛湖霞、徐晓云、张添华、李娜、鹿晓泉。

# 钢渣 氧化钙含量的测定 EDTA 滴定法

**警示：**使用本文件的人员应有正规实验室工作实践经验。本文件未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

## 1 范围

本文件规定了用 EDTA 滴定法测定钢渣中三氧化二铁含量的的原理、仪器及设备、试剂、取样制样、分析步骤、结果计算、精度度和试验报告。

本文件适用于钢渣中氧化钙含量的测定。测定范围（质量分数）：20.0%~60.0%。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 2007.1 散装矿产品取样、制样通则 手工取样方法
- GB/T 2007.2 散装矿产品取样、制样通则手工制样方法
- GB/T6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分：总则与定义
- GB/T6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法（GB/T6682-2008，ISO3696：1987，MOD）
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 12805 实验室玻璃仪器 滴定管
- GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶
- GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管
- GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 原理

钢渣试料碱熔后，在 pH13 以上的溶液中，以钙黄绿素—甲基百里香酚蓝—酚酞混合指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定得到氧化钙的含量。

## 5 仪器及设备

5.1 容量玻璃器皿：单标线吸量管应符合 GB/T12808 的要求，分度吸量管应符合 GB/T12807 的要求，滴定管应符合 GB/T12805 的要求，容量瓶应符合 GB/T12806 的规定。

5.2 坩埚：带盖铂坩埚，容积 30mL；带盖的瓷坩埚，容积 70mL；裂解石墨坩埚，容积 30mL。

5.3 高温箱：温度能控制在  $500^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$  至  $900^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$  的范围。

5.4 烘箱：温度可控制在  $105^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

5.5 天平：精确值  $0.0001\text{g}$ 。

5.6 玛瑙、玛瑙研钵。

5.7 分光光度计：可在波长  $400\text{nm}\sim 900\text{nm}$  范围内测定溶液的吸光度。

5.8 磁力搅拌器：带有塑料外壳的搅拌子，配备有调速和加热装置。

## 6 试剂

除另有说明外，在分析过程中仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水，应符合 GB/T 6682 中三级水的要求。

6.1 无水碳酸钠—硼酸混合熔剂：将 1 份无水碳酸钠与 0.7 份硼酸研细混匀。

6.2 硝酸， $\rho 1.39\text{g/mL}$ 。

6.3 盐酸，1+1。

6.4 盐酸，5+95。

6.5 乙醇，5+95。

6.6 硫氰化铵溶液， $50\text{g/L}$ 。将  $50\text{g}$  硫氰化铵 ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) 溶于水中，加水稀至  $1\text{L}$ 。

6.7 氨水，1+1。

6.8 过硫酸铵

6.9 氯化铵溶液 ( $200\text{g/L}$ )：将  $50\text{g}$  氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 溶解于水中定容至  $250\text{mL}$ 。

6.10 氢氧化钾溶液 ( $200\text{g/L}$ )：将  $200\text{g}$  氢氧化钾溶于水中，用水稀释至  $1\text{L}$ ，贮存于塑料瓶中。

6.11 碳酸钙标准溶液 [ $c(\text{CaCO}_3)=0.024\text{mol/L}$ ]

称取已于  $105^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$  烘过 2h 并冷至室温的的碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ )  $0.6\text{g}$ ，精确至  $0.0001\text{g}$ 。置于  $400\text{mL}$  烧杯中，加入约  $100\text{mL}$  水，盖上表面皿，沿杯口滴加盐酸 (5.3) 至碳酸钙全部溶解，加热煮沸数分钟。将溶液冷至室温，移入  $250\text{mL}$  容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

6.12 EDTA 标准滴定溶液 [ $c(\text{EDTA})=0.015\text{mol/L}$ ]

6.12.1 EDTA 标准滴定溶液的配制

称取  $5.6\text{g}$  EDTA (乙二胺四乙酸二钠盐) 置于烧杯中，加约  $200\text{mL}$  水，加热溶解，过滤，用水稀释至  $1\text{L}$ 。

6.12.2 EDTA 标准滴定溶液浓度的标定

吸取  $25.00\text{mL}$  碳酸钙标准溶液 (见 6.11) 于  $400\text{mL}$  烧杯中，加水稀释至约  $100\text{mL}$ ，加入适量的 CMP 混合指示剂 (见 6.13)，在搅拌下加入氢氧化钾溶液 (见 6.10) 至出现绿色荧光后再过量  $2\text{mL}\sim 3\text{mL}$ ，以 EDTA 标准滴定溶液滴定至绿色荧光消失并呈现红色。记下消耗 EDTA 的体积。

EDTA 标准滴定溶液的浓度按式 (1) 计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m \times V_2 \times 1000}{V_1 \times V \times 100.09} \times \frac{m}{V \times 1.0009} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$c(\text{EDTA})$ — EDTA 标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

$m$ — 碳酸钙的质量, 单位为克 (g);

$V$ — 滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

100.09— 碳酸钙的摩尔质量, 单位为克每摩尔 (g/mol);

$V_1$ — 碳酸钙标准溶液总体积, 单位为毫升 (mL);

$V_2$ — 滴定时分取的碳酸钙标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

1000— 单位换算系数。

EDTA 标准滴定溶液的浓度平行测定三次。

### 6.12.3 EDTA 标准滴定溶液对氧化钙滴定度的计算

EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度按式 (2) 计算:

$$T_{\text{CaO}} = c(\text{EDTA}) \times 56.08 \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$T_{\text{CaO}}$ — 每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的质量, 单位为毫克每毫升 (mg/mL);

$c(\text{EDTA})$ — EDTA 标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

56.08— CaO 的摩尔质量, 单位为克每摩尔 (g/mol);

6.13 钙黄绿素—甲基百里香酚蓝—酚酞混合指示剂 (简称 CMP 混合指示剂): 称取 1.0g 钙黄绿素、1.0g 甲基百里香酚蓝、0.2g 酚酞与已在 105°C 烘干并冷至室温的 50g 硝酸钾 (KNO<sub>3</sub>) 混合研细, 保存在磨口瓶中。

## 7 取样和制样

按照 GB/T 2007.1 和 GB/T 2007.2 的规定进行取样和制样, 缩分至需要量, 粒度不大于 0.125mm。将试样置于 105°C 的烘箱 (见 5.4) 中烘干 2h 后, 取出置于干燥器中冷却至室温。

## 8 分析步骤

### 8.1 测定次数

对同一试样, 至少独立测定两次。

### 8.2 空白试验

随同试料做空白试验。

### 8.3 试液的制备

#### 8.3.1 碱熔

称取试样 0.50g, 精确至 0.0001g, 置于裂解石墨坩埚或白金坩埚中, 加 3g 混合溶剂(见 6.1)混匀, 再以 1g 混合溶剂覆盖其上。

将坩埚置于 70mL 的瓷坩埚中, 盖好盖, 在 800°C~850°C 高温箱中熔融 45min~60min, 取出冷却后, 用热水及热盐酸(见 6.4)溶液浸取熔块, 洗净坩埚, 溶液倒入烧杯中。加 20mL 盐酸(见 6.3)、数滴硝酸(见 6.2)和 20mL 无水乙醇(见 6.5)加热至试样全部溶解。冷却至室温后, 移入 250mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 此为溶液 A。

#### 8.3.2 试液的预处理

从溶液 A 中吸取 100mL 于 400mL 烧杯中, 加少量水冲洗杯壁, 加 10mL 氯化铵溶液(见 6.9), 滴加氨水(见 6.7)至铁、铝开始沉淀, 再加 2mL~3mL 氨水(见 6.7), 加 0.3g~0.5g 过硫酸铵(见 6.8), 充分搅拌, 加热煮沸 3min~5min, 使锰沉淀完全, 静置, 待沉淀下沉后, 趁热以快速定性滤纸过滤, 以热水洗涤沉淀及滤纸至无氯离子为止, 滤液及洗液收集于 250mL 容量瓶中。冷却后用水稀释至标线, 摇匀, 此为溶液 B, 供测定氧化钙用。

### 8.4 EDTA 滴定试液中的氧化钙含量

从溶液 B(见 8.3.2)中吸取 50.00mL 置于三角烧杯中, 加水稀释至约 200mL, 加少许钙黄绿素—甲基百里香酚蓝—酚酞混合指示剂(见 6.13), 加 10mL~15mL 氢氧化钾溶液(见 6.10), 用 [c(EDTA)=0.015 mol/L] EDTA 标准滴定溶液(见 6.12)滴定至绿色荧光消失并呈现红色为终点。

## 9 结果计算

氧化钙的质量分数按式(3)计算:

$$CaO = \frac{T_{CaO} \times V_7}{m_1 \times \frac{V_4}{V_3} \times \frac{V_6}{V_5} \times 1000} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$T_{CaO}$  — 每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的质量, 单位为毫克每毫升 (mg/mL);

$V_7$  — 滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

$m_1$  — 试料的质量, 单位为克 (g);

$V_3$  — 试液的总体积, 单位为毫升 (mL);

$V_4$  — 分取试液的体积, 单位为毫升 (mL);

$V_5$  — 分取试液经过预处理定容后的体积，单位为毫升（mL）；

$V_6$  — EDTA测定时的消耗体积，单位为毫升（mL）；

1000 — 单位换算系数；

## 10 精密度

本部分在2021年由7个实验室，对5个不同水平的样品进行精密度共同试验，每个实验室对每个水平独立测试4次，按GB/T6379.1和GB/T6379.2统计方法确定的精密度，见表1。

当两次独立分析结果差值的绝对值不大于 $r$ 时，则取其算术平均值 $\mu$ 作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大于 $r$ 时，按附录A的规定追加测定次数并确定分析结果，原始数据见附录B。分析结果按GB/T 8170 的规定修约。

表 1 精密度

元素	测定范围(质量分数)%	重复性限 $r$	再现性限 $R$
CaO	20.00~60.00	$r=-0.000037+0.000772m$	$\lg R=-2.581010+1.575921\lg m$

注：式中 $m$ 为两个分析结果的平均值（质量分数）

## 11 10 试验报告

试验报告应包括下列信息：

- 测试实验室名称和地址；
- 试验报告发布日期；
- 本文件的编号；
- 遵守本文件的程度；
- 试样本身必要的详细说明；
- 分析结果及其表示；
- 测定过程中存在的任何异常现象和本文件中没有规定的可能对试样的分析结果产生影响的任何操作。

附录 A  
(规范性)

试验样分析值接受程序流程图

从独立的重复结果开始

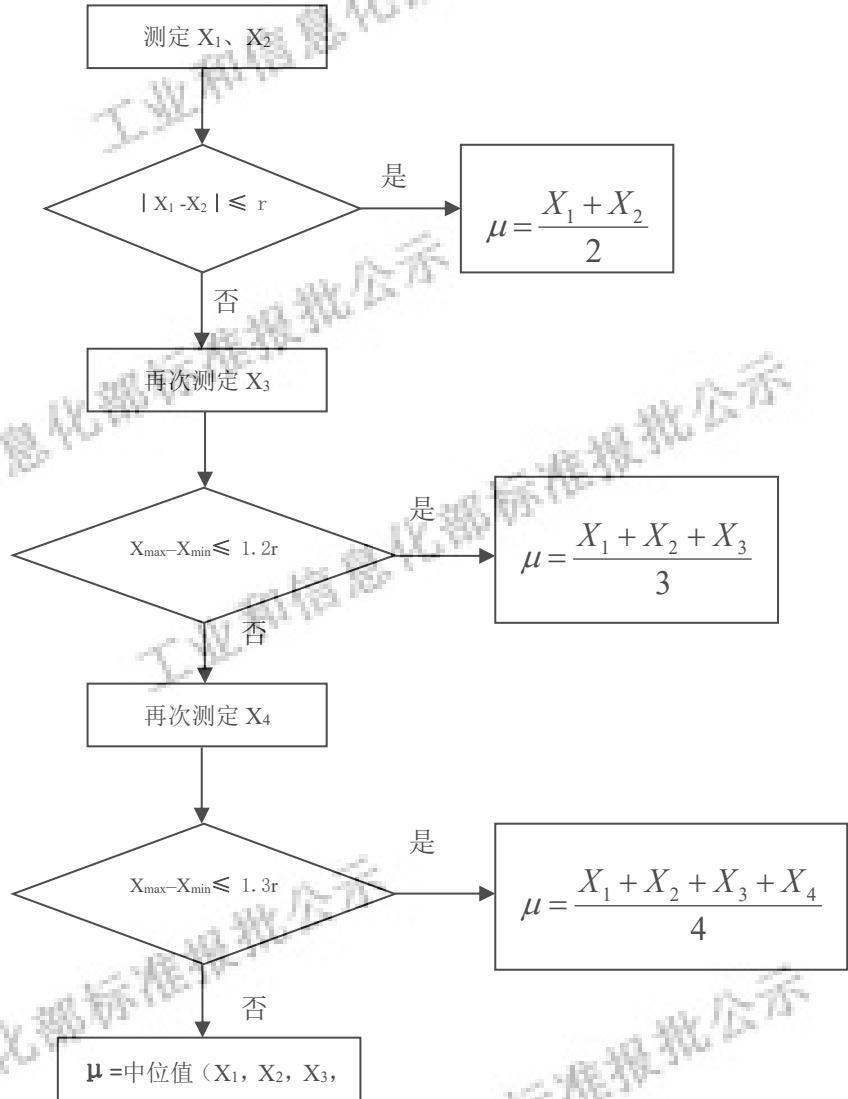


图 A 试样分析结果接受程序流程图



附录 B  
(资料性)

共同精密度试验附加资料

采用EDTA滴定测定钢渣中氧化钙含量方法的精密度试验原始数据如表B.1所示。

表 B.1 精密度试验原始数据

水平 (编号)	实验室名称	1 次	2 次	3 次
水平 1	A	21.81	21.75	21.69
	B	34.70	34.60	34.84
	C	40.15	40.06	40.24
	D	45.10	44.96	45.06
	E	57.10	57.00	56.88
水平 2	A	22.91	22.84	22.86
	B	34.45	34.24	34.24
	C	41.84	41.82	41.83
	D	44.77	44.91	44.85
	E	55.89	56.10	55.98
水平 3	A	22.13	22.17	22.13
	B	34.17	34.06	34.22
	C	39.98	39.87	40.05
	D	43.31	43.57	43.42
	E	50.74	51.04	51.05
水平 4	A	21.37	21.36	21.35
	B	34.12	34.16	34.20
	C	40.22	40.24	40.25
	D	44.85	44.87	44.86
	E	55.78	55.89	55.72
水平 5	A	21.76	21.84	21.8
	B	32.91	33.02	32.98
	C	40.11	39.71	39.92
	D	43.02	43.18	43.11
	E	56.16	56.26	56.20
水平 6	A	22.82	22.75	22.66
	B	34.74	34.69	34.54
	C	41.07	41.16	41.33
	D	45.12	45.25	45.36
	E	56.35	56.47	56.58
水平 7	A	22.26	22.45	22.40

	B	34.69	34.76	34.87
	C	42.39	42.46	42.50
	D	46.32	46.55	46.88
	E	55.36	55.11	55.56

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示