

# EDTA 滴定法测定萤石中氟化钙

王利杰, 杨志强

(首钢集团有限公司技术研究院检测中心, 北京 100043)

**摘要:**萤石中氟化钙的含量是评定其质量等级最重要的指标,因此测定萤石中氟化钙的方法受到关注。采用 EDTA 滴定法测定试样中全钙的含量,并提出了一种测定试样中碳酸钙的方法,再由全钙和碳酸钙的含量计算得到萤石中氟化钙的含量。称取两份不同质量试样,用定量氯化钙-盐酸溶液浸取,以酚酞为指示剂,调节溶液 pH 值约为 7,将这两份溶液定容到相同体积,静置一段时间待氟化钙溶解达到平衡,此时两份溶液中氟化钙溶解量一致、试剂空白一致。对两份溶液进行干过滤,采用 EDTA 滴定法测定两份溶液中全钙的质量差(以碳酸钙计),此差值即称样量差中所含的碳酸钙质量。采用实验方法测定萤石标准样品和生产试样中全钙、碳酸钙和氟化钙含量,全钙测定结果与标准样品认定值或标准方法 GB/T 5195.1—2006 测定值相符,相对标准偏差(RSD,  $n=5$ ) 在 0.11%~0.23% 之间;碳酸钙测定结果与标准样品认定值或标准方法 GB/T 5195.2—2006 测定值相符,碳酸钙质量分数不小于 0.30% 的试样,相对标准偏差(RSD,  $n=5$ ) 在 4.9%~7.6% 之间,碳酸钙质量分数小于 0.30% 的试样,相对标准偏差(RSD,  $n=5$ ) 在 12.6%~28.1% 之间;氟化钙含量与认定值或上述两种标准方法测定后计算所得值基本相符,相对误差不大于 0.40%。

**关键词:**EDTA 滴定法;萤石;全钙;碳酸钙;氟化钙

**中图分类号:**O655.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-7571(2018)12-0069-06

萤石,又称氟石,主要成分为氟化钙。萤石产品按生产工艺、主要用途和化学成分分为 3 类<sup>[1]</sup>:萤石精矿、萤石块矿和萤石粉矿。萤石中氟化钙的含量是评定其质量等级最重要的指标,因此氟化钙含量的准确测定非常重要。萤石中氟化钙含量的测定按计算方式划分主要有差减法、直接测定法和快速经验修正法。差减法,即分别测定萤石中全钙和碳酸钙的含量,再以此计算氟化钙含量。全钙的测定一般是先采用酸溶法<sup>[2-3]</sup>和碱熔法<sup>[4]</sup>处理试样,再采用 EDTA 滴定法进行测定,也有采用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定萤石中全钙含量的报道<sup>[5]</sup>。碳酸钙的测定方法分为两种,一种是稀乙酸浸取试样中碳酸钙,用 EDTA 滴定法、电感耦合等离子体原子发射光谱法等测定滤液中的全钙,再用比色法测定滤液中的氟化钙,以二者差值计算碳酸钙的含量<sup>[6-8]</sup>。为了缩短分析时间,快速经验修正法会省略滤液中氟化钙的测定,通过一个经验修正值来校正碳酸钙的分析结果<sup>[9]</sup>;另一种方法是采用酸碱滴定法测定萤石中的碳酸根含量,以此

计算碳酸钙的含量,此方法分析结果一般不用于氟化钙含量的计算<sup>[6]</sup>。直接测定法,即认定萤石试样中的氟均以氟化钙的形式存在,标准 GB/T 5195.1—2006<sup>[2]</sup>方法 2 采用蒸馏-电位滴定法测定萤石中氟的含量来计算氟化钙含量,此法适用于萤石精矿(氟化钙质量分数大于 90%)中氟化钙含量的测定。也有以氟元素的特征 X 射线为测量谱线,采用 X 射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙的分析方法<sup>[10-11]</sup>。日常氟化钙的分析中,采用最多是快速经验修正法<sup>[12]</sup>,即稀乙酸浸取碳酸钙,过滤分离弃去滤液,用 EDTA 滴定法、电感耦合等离子体原子发射光谱法等测定沉淀中的全钙,以此计算试样中氟化钙的含量。因滤液中的氟化钙没有进行测定,故需要一个修正值来校正分析结果,此方法易受萤石种类和实验条件的影响,分析误差较大<sup>[8]</sup>。

本文采用差减法计算萤石中氟化钙含量。全钙的测定采用 EDTA 滴定法。关于碳酸钙的测定,本文在参考标准 GB/T 5195.1—2006 方法 1、经验修正

**收稿日期:**2018-07-06

**作者简介:**王利杰(1981—),男,工程师,硕士,主要从事钢铁冶金 X 荧光光谱分析及化学分析方面的研究;E-mail: 39314909@qq.com

法和去碳酸钙的萤石样作空白校正法<sup>[8]</sup>的基础上,提出了一种新的方法。即分别称取两份不同质量的萤石试样,用稀盐酸浸取其中的碳酸钙,然后控制实验条件(溶液 pH 值、钙离子浓度、体积),使两份溶液中氟化钙溶解量趋于一致,对两份溶液进行干过滤,采用 EDTA 滴定法测定两份溶液中全钙的质量差(以碳酸钙计),经过换算可得试样中碳酸钙的含量。最终,实现了差减法对萤石中氟化钙的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

采用差减法测定萤石中氟化钙的含量,其中,全钙的测定采用 EDTA 滴定法,实验原理同标准 GB/T 5195.1—2006 方法 1,但是分解试样操作方式与其稍有区别:该标准方法采用盐酸-硼酸-硫酸分解试样,其中采用硫酸的目的是为了沉淀分离钡,以免钡与钙同时被滴定,造成结果偏高。考虑到本实验室很少接收含钡萤石试样,故采用盐酸-硼酸分解试样。如钡含量较高,可在分取滤液之后加几滴硫酸沉淀分离钡元素。

碳酸钙的测定原理简述如下:分别称取两份不同质量的萤石试样,置于两个烧杯中,用稀盐酸浸取其中的碳酸钙,少量氟化钙也会随着溶解。通过以下 3 种方法,降低氟化钙的溶解度,并使得两份溶液中氟化钙的溶解量保持一致:加入强碱调节溶液的 pH 值约为 7;向两份溶液中加入大量定量的强电解质氯化钙,稳定溶液中钙离子浓度和总离子强度;将这两份溶液定容到相同体积,静置一段时间待氟化钙溶解达到平衡。此时两份溶液中氟化钙溶解量一致、试剂空白一致。对两份溶液进行干过滤,采用 EDTA 滴定法测定两份溶液中全钙的质量差(以碳酸钙计),此差值即称样量差中所含的以碳酸钙形式存在的钙量,经过换算可得试样中碳酸钙的含量。

### 1.2 主要试剂

盐酸(1+1);盐酸(1+20);硫酸(1+1);氯化钙-盐酸溶液:称取 5.55 g 无水氯化钙于 400 mL 烧杯中,加 150 mL 水、25 mL 盐酸(1+1)、2 mL 硫酸(1+1),溶解完全后转移至 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;饱和硼酸溶液;500 g/L 氢氧化钾溶液;50 g/L 氢氧化钾溶液;三乙醇胺(1+1);EDTA 标准溶液,0.017 mol/L,参照 GB/T 5195.1—2006 方法 1 配制并标定;酚酞溶液:1.0 g/L,溶剂为 90%(体积分数)的乙醇;混合指示剂:称取 0.20 g

钙黄绿素、0.12 g 百里酚酞和 20 g 氯化钾于研钵中研细研匀,贮存于棕色磨口瓶中。

实验用水为去离子水。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 试样中全钙含量的测定

称取 0.25 g(精确至 0.1 mg)试样于 150 mL 烧杯中,加 25 mL 盐酸(1+1)、10 mL 饱和硼酸溶液,盖上表面皿,低温加热,微沸 30 min,趁热用快速滤纸过滤,滤液收集于 200 mL 容量瓶中,用水洗烧杯 5 次、洗沉淀 10 次,冷却后用水稀释至刻度,摇匀,得试液。

##### 1.3.1.1 钡质量分数不大于 0.40%的试样

用移液管移取 50.00 mL 试液于 300 mL 烧杯中,加水至 100 mL,加 5 mL 三乙醇胺(1+1),用 500 g/L 氢氧化钾溶液调节溶液 pH 值大于 13,加适量混合指示剂(约 0.05~0.10 g),用 EDTA 标准溶液滴定至绿色荧光消失即终点(在黑色背景的衬垫上从上至下观察),记下读数  $V$ ,随同试样进行空白试验,记下读数  $V_0$ 。

##### 1.3.1.2 钡质量分数大于 0.40%的试样

用移液管移取 50.00 mL 试液于 300 mL 烧杯中,加 20 mL 水,盖上表面皿,加热煮沸,加 2 滴硫酸(1+1),继续煮沸 10 min,静置 1 h。用慢速滤纸过滤,滤液收集于 300 mL 烧杯中,用水洗烧杯 5 次、洗沉淀 10 次,控制滤液体积在 100 mL 左右,弃去滤纸及沉淀,按 1.3.1.1 进行后续操作,记下读数  $V$ 、 $V_0$ 。

#### 1.3.2 试样中碳酸钙含量的测定

依据试样中碳酸钙的含量范围,按表 1 规定,分别称取 2 份试样(精确至 0.1 mg)于两个 150 mL 烧杯中(如果不清楚试样中碳酸钙的含量范围,称样量选择 0.25 g 和 0.50 g),用移液管加 20.00 mL 氯化钙-盐酸溶液,盖上表面皿,室温下放置 45 min,每 5 min 摇动数次使沉淀充分分散。加 2 滴酚酞溶液,边搅拌边滴加 50 g/L 氢氧化钾溶液调节溶液刚好出现微红色,再滴加盐酸(1+20)至微红色刚好消失,将溶液倒入 150 mL 容量瓶中,用水洗烧杯 5 次,

表 1 碳酸钙含量与称样量的关系

Table 1 The relationship of the content of calcium carbonate and sample mass

碳酸钙含量 Content of calcium carbonate $w/\%$	称样量 Sample mass/g
0.00~0.50	0.25 和 1.75
0.50~1.00	0.25 和 1.00
1.00~3.00	0.25 和 0.50

用水稀释至刻度,摇匀,静置 1h。

用慢速滤纸干过滤,滤液收集于预先干燥的 150 mL 烧杯中,用移液管移取 50 mL 滤液于 300 mL 烧杯中,加水至 100 mL,按 1.3.1.1 进行后续操作,记下读数  $V_1$ 、 $V_2$ 。

#### 1.4 结果的计算

##### 1.4.1 试样中全钙的含量

按式(1)计算试样中全钙的含量。

$$\omega_{\text{TCa}} = \frac{c \times 40.08 \times \frac{200}{50} \times (V - V_0)}{1000 \times m} \times 100 \quad (1)$$

式中: $\omega_{\text{TCa}}$ 为试样中全钙的含量,%; $c$ 为 EDTA 标准溶液的浓度, mol/L; $V$ 为滴定试样所消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL; $V_0$ 为空白试验所消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL; $m$ 为称样量, g。

##### 1.4.2 试样中碳酸钙的含量

按式(2)计算试样中碳酸钙的含量。

$$\omega_{\text{CaCO}_3} = \frac{c \times 100.09 \times \frac{150}{50} \times (V_2 - V_1)}{1000 \times (m_2 - m_1)} \times 100 \quad (2)$$

式中: $\omega_{\text{CaCO}_3}$ 为试样中碳酸钙的含量,%; $V_1$ 为滴定第 1 个试样所消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL; $V_2$ 为滴定第 2 个试样所消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL; $m_1$ 为第 1 个试样的称样量, g; $m_2$ 为第 2 个试样的称样量, g。

##### 1.4.3 试样中氟化钙的含量

按式(3)计算试样中氟化钙的含量。

$$\omega_{\text{CaF}_2} = 1.9481\omega_{\text{TCa}} - 0.7801\omega_{\text{CaCO}_3} \quad (3)$$

式中: $\omega_{\text{CaF}_2}$ 为试样中氟化钙的含量,%;1.9481 为全钙含量换算成氟化钙含量的系数;0.7801 为碳酸钙含量换算成氟化钙含量的系数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测定碳酸钙时称样量的选择

对于碳酸钙的测定,两份试样经溶解后所得两份溶液中钙离子的浓度差是实验方法定量分析的基础,同时溶液中钙离子的浓度也是影响氟化钙溶解度的因素。为稳定溶液中钙离子浓度和总离子强度,实验在溶液中加入大量定量氯化钙溶液,虽然称样量不同引起的两份溶液中钙离子的浓度差与总的钙离子浓度相比很小,但是,是否会导致氟化钙溶解度出现显著变化仍需试验验证。

分别称取 0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50 g 某萤石试样(碳酸钙质量分数约为 0.75%),按实验方法 1.3.2 操作所消耗的 EDTA 标准溶液体积见

图 1。

从图 1 中可以看出,当称样量在 0.25~1.50 g 之间变化时,EDTA 标准溶液滴定体积与称样量线性相关,说明氟化钙的溶解度基本保持不变。通过计算可得图 1 中钙(以碳酸钙计)质量变化的最大值为 9.4 mg,即两次称样量之间碳酸钙的质量差在 9.4 mg 之内都能满足实验方法分析要求。

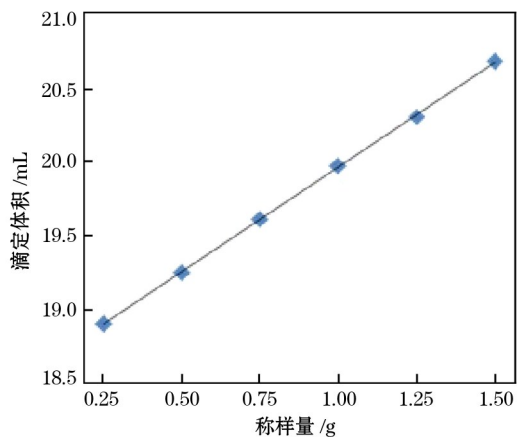


图 1 称样量的影响

Fig. 1 Effect of sample mass

因萤石试样中碳酸钙质量分数一般都在 3% 之内,按 3% 计算可得,两次称样量差在 0.31 g 之内可以保证碳酸钙质量差小于 9.4 mg。实验方法中规定:在不清楚试样中碳酸钙含量范围时,称样量选择 0.25 g 和 0.50 g。两者差值小于 0.31 g,故称样量不同引起的两份溶液中钙离子的浓度差不会导致氟化钙溶解度出现显著变化,对测定结果无显著影响。萤石中碳酸钙含量较低时,实验方法通过增加两次称样量差来提高分析精确度,但也不能无限制的加大称样量,依据图 1 的计算结果,实验方法按照表 1 规定选取称样量。

### 2.2 碳酸钙测定方法的对比

选择 3 个萤石生产试样,采用以下 4 种方法分别测定试样中碳酸钙的含量,进行方法对比试验,结果见表 2。标准 GB/T 5195.2—2006 方法 1(以下简称“方法 1”):用稀乙酸浸取试样,过滤,分取部分滤液用铅-二甲酚橙褪色光度法测量被浸取下的氟化钙量。剩余滤液用 EDTA 滴定法测定钙量,扣除被浸取下来的氟化钙量,计算得到试样中碳酸钙的含量,需随同试样进行空白试验。方法 2,经验修正法:用稀乙酸浸取试样,过滤(需严格控制洗涤沉淀次数和滤液的总体积),用 EDTA 滴定法测定滤液中钙量,扣除一个经验修正值,计算得到试样中碳酸

表 2 不同方法测定萤石试样中碳酸钙的分析结果

Table 2 Analytical results of calcium carbonate in fluorite samples by different methods

w/%

试样 Sample	项目 Item	方法 1 Method 1	方法 2 Method 2	方法 3 Method 3	方法 4 Method 4
萤石 1-1	测定值	0.29, 0.30, 0.32 0.33, 0.33	0.080, 0.10, 0.11 0.13, 0.14	0.35, 0.35, 0.37 0.38, 0.38	0.34, 0.35, 0.35 0.38, 0.38
	标准偏差 SD (n=5)	0.018	0.024	0.015	0.019
	误差		-0.20	0.06	0.05
萤石 1-2	测定值	0.48, 0.50, 0.50 0.51, 0.52	0.70, 0.72, 0.75 0.75, 0.77	0.48, 0.50, 0.52 0.53, 0.55	0.44, 0.46, 0.47 0.49, 0.50
	标准偏差 SD (n=5)	0.015	0.028	0.027	0.024
	误差		0.24	0.02	-0.03
萤石 1-3	测定值	0.73, 0.73, 0.75 0.75, 0.77	0.71, 0.71, 0.72 0.74, 0.76	0.67, 0.70, 0.71 0.71, 0.72	0.74, 0.74, 0.76 0.78, 0.78
	标准偏差 SD (n=5)	0.017	0.022	0.019	0.020
	误差		-0.02	-0.05	0.01

钙的含量, 无需进行空白试验。方法 3, 去碳酸钙的萤石样作空白校正法: 用含钙稀乙酸浸取试样, 过滤(需严格控制洗涤沉淀次数和滤液的总体积), 用含氟洗液洗涤沉淀, 用 EDTA 滴定法测定滤液中钙量, 计算得到试样中碳酸钙的含量, 需随同试样进行空白试验, 并在空白中加入去碳酸钙的萤石样。方法 4, 操作方法见实验方法 1.3.2。

方法 1, 准确度高, 适用于仲裁分析测定和一级标准物质的定值等, 但操作较为繁琐, 本文以方法 1 测定值为基准计算其它方法的误差。由表 2 可见, 方法 2、方法 3 和方法 4 的标准偏差与方法 1 相比相差不大, 均可满足日常分析测定的精密度要求; 方法 2 操作最简单, 但误差也较大, 这与不同种类的萤石试样在稀乙酸中溶解量不一致有关<sup>[8]</sup>; 方法 3 和方法 4 的误差在 0.06% 之内, 均可以满足日常分析测定的准确度要求(标准方法允许差为 0.10%<sup>[6]</sup>)。为确保氟化钙溶解量一致, 方法 3 需要严格控制洗涤沉淀次数和滤液总体积, 对操作要求极高, 而方法 4

通过定容即可实现, 更加精确易控制, 且不用洗涤沉淀, 操作简便。另外, 方法 3 需要根据萤石的种类制备不同的空白样, 而方法 4 因测定了两份不同称样量的相同试样, 空白已包含在其中, 通过差减便可扣除, 因此方法 4 不受萤石种类的影响。综上所述, 实验选择方法 4 对碳酸钙进行测定。

### 2.3 精密度和正确度试验

选取 7 个不同氟化钙含量的萤石试样, 按 1.3 实验方法中的步骤操作, 每个试样平行分析 5 次, 全钙和碳酸钙的分析结果见表 3 和表 4, 表 5 中氟化钙的结果由表 3 和表 4 中全钙和碳酸钙的测定平均值按式(3)计算得到。

由表 3 和表 4 可知, 7 个萤石试样中全钙的测定值与标准样品认定值或标准方法 GB/T 5195.1—2006 测定值相符, 相对标准偏差(RSD, n=5)在 0.11%~0.23% 之间; 7 个萤石试样中碳酸钙的测定值与标准样品认定值或标准方法 GB/T 5195.2—2006 测定值相符, 碳酸钙质量分数不小于 0.30% 的试样, 相对标

表 3 萤石试样中全钙的分析结果

Table 3 Analytical results of total calcium in fluorite samples

试样 Sample	研制单位 Manufacturing enterprise	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	认定值 Certified w/%	标准偏差 SD (n=5) w/%	相对标准偏差 RSD (n=5)/ %
萤石 YSBC14792-02	武钢技术中心	33.66, 33.75, 33.75, 33.84, 33.85	33.77	33.80*	0.078	0.23
萤石 YSBC14793-02	武钢技术中心	39.56, 39.61, 39.61, 39.67, 39.74	39.64	39.55*	0.069	0.17
萤石 YSBC14794-02	武钢技术中心	41.82, 41.85, 41.88, 41.94, 41.99	41.90	41.89*	0.069	0.16
萤石 YSBC14795-02	武钢技术中心	47.88, 47.90, 47.93, 48.02, 48.08	47.96	48.13*	0.085	0.18
萤石 YSBC14796-02	武钢技术中心	48.08, 48.12, 48.15, 48.18, 48.22	48.15	48.24*	0.054	0.11
萤石 2-1	生产试样	40.28, 40.32, 40.35, 40.38, 40.44	40.35	40.30**	0.061	0.15
萤石 2-2	生产试样	37.56, 37.61, 37.64, 37.65, 37.70	37.63	37.67**	0.052	0.14

注: \* 通过标准样品证书中氟化钙和碳酸钙的认定值计算得到; \*\* 采用标准 GB/T 5195.1—2006 方法 1 测定所得。

表 4 萤石试样中碳酸钙的分析结果

Table 4 Analytical results of calcium carbonate in fluorite samples

试样 Sample	测定值 Found $w/\%$	平均值 Average $w/\%$	认定值 Certified $w/\%$	标准偏差 SD ( $n=5$ ) $w/\%$	相对标准偏差 RSD ( $n=5$ ) $\%$
萤石 YSBC14792-02	0.064, 0.070, 0.074, 0.074, 0.10	0.076	0.06	0.014	18.4
萤石 YSBC14793-02	0.32, 0.34, 0.36, 0.36, 0.37	0.35	0.34	0.020	5.7
萤石 YSBC14794-02	0.054, 0.065, 0.087, 0.095, 0.11	0.082	0.07	0.023	28.1
萤石 YSBC14795-02	0.61, 0.65, 0.68, 0.68, 0.75	0.67	0.62	0.051	7.6
萤石 YSBC14796-02	0.22, 0.25, 0.27, 0.30, 0.30	0.27	0.30	0.034	12.6
萤石 2-1	0.82, 0.85, 0.86, 0.90, 0.93	0.87	0.80*	0.043	4.9
萤石 2-2	0.70, 0.73, 0.76, 0.79, 0.81	0.76	0.72*	0.044	5.8

注:\* 采用标准 GB/T 5195.2—2006 方法 1 测定所得。

表 5 萤石试样中氟化钙的计算结果

Table 5 Calculated results of calcium fluoride in fluorite samples

试样 Sample	认定值 Certified $w/\%$	计算值 Calculated value $w/\%$	差值 Difference value $w/\%$	相对误差 Relative error $\%$
萤石 YSBC14792-02	65.80	65.73	-0.07	0.11
萤石 YSBC14793-02	76.79	76.95	0.16	0.21
萤石 YSBC14794-02	81.55	81.56	0.01	0.01
萤石 YSBC14795-02	93.28	92.91	-0.37	0.40
萤石 YSBC14796-02	93.74	93.59	-0.15	0.16
萤石 2-1	77.88*	77.93	0.05	0.06
萤石 2-2	72.82*	72.71	-0.11	0.15

注:\* 分别采用标准 GB/T 5195.1—2006 方法 1 和标准 GB/T 5195.2—2006 方法 1 测定后计算所得。

准偏差(RSD,  $n=5$ ) 在 4.9%~7.6% 之间, 碳酸钙质量分数小于 0.30% 的试样, 相对标准偏差(RSD,  $n=5$ ) 在 12.6%~28.1% 之间。由表 5 可知, 本方法测定的氟化钙含量与认定值或上述两种标准方法测定后计算所得值基本相符, 相对误差不大于 0.40%。

## 参考文献:

[1] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. YB/T 5217—2005 萤石[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.

[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会. GB/T 5195.1—2006 萤石 氟化钙含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[3] 廖漓文. 快速分析萤石中氟化钙、碳酸钙的探讨[J]. 价值工程, 2015(13): 69-70.  
LIAO Li-wen. Rapid analysis of calcium fluoride and calcium carbonate in fluoride[J]. Value Engineering, 2015(13): 69-70.

[4] 宋新艳. 萤石中二氧化硅和氟化钙的系统分析[J]. 冶金分析, 2010, 30(10): 58-61.  
SONG Xin-yan. Systematic analysis of silicon dioxide and calcium fluoride in fluorite[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(10): 58-61.

[5] 苏峥, 马建平. X-射线荧光光谱法与红外吸收法联合测定萤石中氟化钙[J]. 冶金分析, 2008, 28(8): 73-75.  
SU Zheng, MA Jian-ping. Determination of calcium fluoride in fluorite with X-ray fluorescence spectrometry and infrared absorption[J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(8): 73-75.

[6] 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会. GB/T 5195.2—2006 萤石 碳酸盐含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[7] 印德俊. 萤石中  $\text{CaCO}_3$  的比色测定[J]. 冶金分析, 1986, 6(4): 70-71.

[8] 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, 14(2): 14-17.  
LIU Dao-cai, SHEN Wen-hua, CAO Hong-yan. Discussion on the determination of calcium carbonate in fluorite[J]. Metallurgical Analysis, 1994, 14(2): 14-17.

[9] 展淑媛. 萤石中碳酸钙测定方法的改进[J]. 冶金分析, 1993, 13(1): 56-57.

[10] 袁家义. X 射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙[J]. 岩矿测试, 2007, 26(5): 419-420.  
YUAN Jia-yi. Determination of calcium fluoride in fluorite by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock And Mineral Analysis, 2007, 26(5): 419-420.

[11] 吴超超, 马秀艳, 邢文青, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱

法测定萤石中主次成分[J].冶金分析, 2017, 37(4): 42-47.

WU Chao-chao, MA Xiu-yan, XING Wen-qing, et al. Determination of major and minor components in fluorite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(4): 42-47.

[12] 杨珍, 孙银生, 贺攀红, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱快速测定萤石矿中氟化钙[J]. 冶金分析, 2013, 33(11): 71-73.

YANG Zhen, SUN Yin-sheng, HE Pan-hong, et al. Rapid determination of calcium fluoride in fluorite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(11): 71-73.

## Determination of calcium fluoride in fluorite by EDTA titration

WANG Li-jie, YANG Zhi-qiang

(Test & Analysis Center of Shougang Technical Research Institute, Beijing 100043, China)

**Abstract:** The content of calcium fluoride in fluorite was the most important index to evaluate its quality level, so the determination method of calcium fluoride in fluorite had attracted much attention. The content of total calcium in sample was determined by EDTA titration, and a kind of determination method of calcium carbonate in sample was proposed. Then the content of calcium fluoride in fluorite could be calculated based on the content of total calcium and calcium carbonate. Two samples with different mass were leached with certain amount of calcium chloride-hydrochloric acid solution. The pH of solution was adjusted to about 7 with phenolphthalein as indicator. Then the two sample solutions was diluted to the same volume. After placing for a period of time, the dissolution of calcium fluoride reached the equilibrium. At this time, the content of dissolved calcium fluoride as well as reagent blank in the two solutions was the same. After dry filtration, the mass difference of total calcium (in calcium carbonate) in the two solutions was determined by EDTA titration. This difference was the mass of calcium carbonate contained in the difference of sampling mass. The proposed method was applied for the determination of total calcium, calcium carbonate and calcium fluoride in certified reference materials and production samples of fluorite. The determination results of total calcium were consistent with the certified values of certified reference materials or those obtained by standard method GB/T 5195.1-2006. The relative standard deviations (RSD,  $n=5$ ) were between 0.11% and 0.23%. The determination results of calcium carbonate were consistent with the certified values of certified reference materials or those obtained by standard method GB/T 5195.2-2006. The RSDs ( $n=5$ ) were between 4.9% and 7.6% for the sample with calcium carbonate mass fraction not lower than 0.30%, and the RSDs ( $n=5$ ) were between 12.6% and 28.1% for the sample with calcium carbonate mass fraction lower than 0.30%. The determination results of calcium fluoride were basically consistent with the certified values of certified reference materials or those calculated by the found of the above two standard method. The relative error was not more than 0.40%.

**Key words:** EDTA titration; fluorite; total calcium; calcium carbonate; calcium fluoride