EDTA法测定 $RECl_3$(L)稀土总量影响因素分析[*1]

都业俭[*],张桂梅,薛建萍,陈强,王鸿宇,郭建鹏,孙二凤,吴粉连

(中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司冶炼分公司(华美公司),内蒙古 包头 014010)

摘 要:采用EDTA滴定法测定混合氯化稀土溶液[$RECl_3$(L)]稀土总量,研究了玻璃计量器具、分析试剂、样品的均匀性以及非稀土金属离子等对测定结果的影响。研究结果表明:玻璃计量器具对测定结果影响较大,特别是计量器具的误差累积效应,稀土总量修正(最大允许校准误差内)误差达3.66 g/L;铝、铁离子对测定结果的影响可通过加入掩蔽剂消除,锌离子浓度小,对结果的影响可忽略,在日常分析过程中,注意分析试剂的质量和正确使用,保证样品的均一性,减少分析误差,提高分析结果的准确度。

关键词:混合氯化稀土溶液;EDTA滴定法;计量器具;非稀土金属离子;误差累积效应

中图分类号:O655.2 **文献标识码**:B **文章编号**:1009-5438(2017)06-0064-05

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2017.06.022

Analysis of Influencing Factors on Determination of Total Rare Earth in $RECl_3$(L) by EDTA Method

DU Ye-jian, ZHANG Gui-mei, XUE Jian-ping, CHEN Qiang, WANG Hong-yu, GUO Jian-peng, SUN Er-feng, WU Fen-lian

(*Smelting Branch Co. of Hi-tech Co. Ltd. of China Northern Rare Earth (Group) Corp. (Huamei Co.), Baotou* 014010, *Nei Monggol, China*)

Abstract: The total amount of rare earth in mixed rare earth chloride solution [$RECl_3$(L)] is determined by EDTA titration and the effects of glass metering instruments, analytical reagents, sample homogeneity and non-rare earth metal ions on the measurement results are studied. The results show that: Glass metering instruments have the greater impact on the measurement results, especially the error accumulation effect of metering instruments, and errors of total rare earth correction (within the maximum allowable calibration error) can reach 3.66 g/L; the effect of aluminum and iron ions on the measurement results can be eliminated by adding masking agents; the zinc ion concentration is small and the effect on the results can be negligible. In the daily analysis process, pay attention to analyze the quality and correct use of reagents, ensuring the homogeneity of samples, reducing the analysis error, and improve the accuracy of analysis results.

Key words: mixed rare earth chloride solution; EDTA titration; metering instruments; non-rare earth metal ions; error accumulation effect

混合氯化稀土溶液[$RECl_3$(L)][1-2]是精矿经硫酸焙烧后,用水浸出硫酸稀土溶液,经皂化有机萃取,进行转型[3],加盐酸得到;或者是稀土精矿经碱高温分解后,用水洗氢氧化稀土,加盐酸溶解得到。

* **收稿日期**:2016-12-28

作者简介:都业俭(1977-),男,蒙古族,辽宁省庄河市人,硕士,工程师,现从事选矿、稀土分析研究工作。

中国知网 https://www.cnki.net

它是稀土冶炼过程中重要的半成品,是作为稀土萃取、碳沉、灼烧工艺的重要原料,其浓度分析结果作为一项重要的生产、经济指标,倍受各稀土厂家的关注。

目前,常用的混合氯化稀土溶液稀土总量测定方法有草酸重量法[4]、EDTA 滴定法、定铈法等。相对于其他方法而言,EDTA 溶量法具有操作简便、快速、准确等特点[5],因而成为稀土总量(浓度)分析中的普遍使用的方法。在分析过程中,玻璃计量器具[6](在允许校准误差范围内)准确度,分析试剂、样品的均匀性、样品中的非稀土金属离子等对测定都有很大影响。本文对 EDTA 法测定混合氯化稀土溶液稀土总量的方法进行了研究,对玻璃计量器具及误差累积效应、分析试剂、非稀土金属离子等因素进行了分析。

1　实验部分

1.1　主要仪器

电子分析天平(梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司),万分之一,允许差 0.1 mg。量程 200 g;千分之一,允许差 1 mg,量程 2 000 g。

1.2　主要试剂

抗坏血酸(AR);乙酰丙酮溶液(5%);二甲酚橙溶液(2 g/L);对硝基酚溶液(2 g/L);氨水(1+4);盐酸(1+1)、(1+4);六次甲基四胺(pH≈5.5);EDTA 标液(0.02 mol/L);CaO、MgO、MnO_2、ZnO、Al_2O_3、Fe_2O_3 标准溶液均为 1 g/L。

1.3　实验样品

混合氯化稀土溶液取于中国北方稀土(集团)高科技有限公司冶炼分公司(华美公司)。

1.4　检测方法

移取 5 mL 摇匀的分析试样于 100 mL 容量瓶中,稀释定容,待用。

移取 5 mL 上述待测液于 300 mL 三角瓶中,加水冲壁至 50 mL,加少许抗坏血酸,溶解后,加10 mL 乙酰丙酮(5%),摇匀;加 1 ~ 2 滴对硝基酚溶液(2 g/L),用氨水(1+4)调至黄色,再用盐酸(1+4)调至无色(溶液至清亮);加 10 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(pH ≈ 5.5),加 2 ~ 3 滴二甲酚橙溶液(2 g/L),用 EDTA 标准溶液(0.02 mol/L)滴定至亮黄色即为终点。同时做空白试验。

2　实验结果与讨论

2.1　计量器具对测定结果的影响

2.1.1　移液管对测定结果的影响

室温 20 ℃时,水的理论密度为0.997 18 g/mL[7],对分析方法中所使用的 5 mL、20 mL 移液管进行校正,结果如表 1 所示。并以混合氯化稀土溶液稀土总量为 300.05 g/L 为例,移液管引入的分析误差,如表 2 所示。

表 1　移液管、滴定管、容量瓶校正结果　　mL

计量器具	校正前	校正后	最大允许校准误差
移液管	20.000	20.025	20.030
	5.000	4.990	4.985
滴定管(滴 Zn 标)	20.100	20.072	20.068
(滴 $RECl_3$(L))	22.190	22.219	22.226
容量瓶	1 000.000	999.754	999.600
	100.000	100.095	100.100

表 2　移液管、滴定管、容量瓶校正前后稀土总量测定结果　　g/L

计量器具	校正前	校正后	误差	最大允许校准误差	
				测定结果	误差
移液管	300.05	301.58	1.53	302.26	2.21
滴定管	300.05	300.86	0.81	301.02	0.97
容量瓶	300.05	300.41	0.36	300.47	0.42

从表 1、表 2 可知,修正前后移液管引入的分析误差为 1.53 g/L,在最大允许校准误差内[8](5 mL、20 mL 移液管,最大允许校准误差分别为 ±0.015 mL、± 0.030 mL)引入的分析误差为 2.21 g/L,说明移液管引入的分析误差较大,影响分析结果的准确度。因此,要选用误差小的移液管来

中国知网　https://www.cnki.net

测定 $RECl_3$(L) 的稀土总量,以减少分析误差。

2.1.2 滴定管对测定结果的影响

室温为20 ℃时,水的理论密度为0.997 18 g/mL,对分析方法中所使用的两根 25 mL 滴定管进行校正,结果如表1 所示。并以混合氯化稀土溶液稀土总量为 300.05 g/L 为例,滴定管引入的分析误差,如表2 所示。

由表1、表2 可知,修正前后,滴定管引入分析误差为 0.81 g/L,在最大允许校准误差内[9](25 mL 滴定管,最大允许校准误差为 ±0.040 mL),引入的分析误差为 0.97 g/L,说明滴定管引入的分析误差较大,影响分析结果的准确度。

2.1.3 容量瓶对测定结果的影响

室温为20 ℃时,水的理论密度为0.997 18 g/mL,对分析方法中所使用的 100 mL、1000 mL 容量瓶进行校正,结果如表1 所示。并以混合氯化稀土溶液稀土总量为 300.05 g/L 为例,容量瓶引入的分析误差,如表2 所示。

表1、表2 中可知,修正前后容量瓶引入分析误差为 0.36 g/L,在最大允许校准误差内[10](100 mL、1 000 mL 容量瓶,最大允许校准误差分别为 ±0.10 mL、± 0.40 mL),引入的分析误差为 0.42 g/L,说明容量瓶引入的分析误差较小,对分析结果的影响也较小。

2.1.4 计量器具误差累积效应对测定结果的影响

以混合氯化稀土溶液稀土总量为 300.05 g/L 为例,按上述方法对移液管、滴定管、容量瓶引入的分析误差进行累积。通过对表1、表2 中计量器具引入的误差进行累积可以发现,由于计量器具的误差累积效应,$RECl_3$(L) 稀土总量的误差进一步增大,修正后 $RECl_3$(L) 稀土总量的误差达 2.76 g/L。在最大允许校准误差内,$RECl_3$(L) 稀土总量的误差达 3.66 g/L,因此在使用玻璃计量器皿,要避免误差累积效应,减小分析误差,保证分析准确度。

2.2 非稀土金属离子对测定结果的影响

2.2.1 钙、镁、锰离子对测定结果的影响

向4 个已加入 50 mL 水的三角瓶中,按表3 加入 CaO 标准溶液(1 g/L),分别按检测方法检测空白值。镁、锰离子实验与钙离子实验相同,结果见表3。

表3 不同氧化钙、氧化镁、氧化锰加入量,空白值测定结果

标准溶液加入量/mL	折合成 $RECl_3$(L) 中非稀土金属离子浓度/(g·L^{-1})			空白值/(g·L^{-1})
	CaO	MgO	MnO_2	
0	0	0	0	0
1.0	4.0	4.0	4.0	0
2			8.0	0
5	20.0	20.0	20.0	0
10	40.0	40.0		0

由表3 可以看出,钙、镁、锰离子对稀土总量的测定无影响。

2.2.2 锌离子对测定结果的影响

向4 个已加入 50 mL 水的三角瓶中,分别加入 0、0.1、0.5、1 mLZnO 标准溶液(1 g/L),按检测方法检测空白值,结果见表4。

表4 不同氧化锌加入量,空白值测定结果

标准溶液加入量/mL	折合成 $RECl_3$(L) 中 ZnO 浓度/(g·L^{-1})	空白值/(g·L^{-1})
0	0	0
0.1	0.4	0.10
0.5	2.0	0.51
1.0	4.0	1.02

由表4 可看出,随着 ZnO 浓度的增大,空白值也增大,锌离子对稀土总量的检测影响很大,目前 EDTA 滴定法测定稀土总量中没有考虑对锌的干扰消除。由国标[11]可知,混合氯化稀土溶液中锌离子含量要求范围不大于 0.15 g/L,则空白值小于 0.10 g/L,引入的稀土总量的相对标准误差为 0.033%,因此,在混合氯化稀土溶液中锌离子对稀土总量检测的影响可以忽略。

2.2.3 铝离子对测定结果的影响

向7 个已加入 50 mL 水的三角瓶中,分别加入 0、0.1、0.5、5、10 mL Al_2O_3 标准溶液(1g/L),以表5 中加入不同量的乙酰丙酮,按检测方法检测空白值,结果见表5。

中国知网 https://www.cnki.net

表 5　不同氧化铝加入量,空白值测定结果

标准溶液加入量/mL	折合成 $RECl_3$(L) 中 Al_2O_3 浓度/(g·L^{-1})	乙酰丙酮/mL	空白值/(g·L^{-1})	终点颜色
0	0	10	0	亮黄色
0.1	0.4	0	无终点	粉红色
0.1	0.4	10	0	亮黄色
5.0	20.0	10	0	亮黄色
10.0	40.0	10	无终点	粉红色
10.0	40.0	20	0	亮黄色

由表 5 可以看出,铝离子对稀土总量的检测影响很大,必须加乙酰丙酮掩蔽[12]。在 Al_2O_3 加入量为 10 mL 时,按检测方法加入 10 mL 乙酰丙酮,不能完全掩蔽铝离子,溶液显粉红色,无法指示终点。增大乙酰丙酮加入量,可以完全掩蔽铝离子的影响。

由国标[11]可知,混合氯化稀土溶液中铝离子含量要求范围为≤0.20 g/L,在此范围内加入 10 mL 乙酰丙酮,可以完全掩蔽铝离子对稀土总量测定的影响。

2.2.4　铁离子对测定结果的影响

向 5 个已加入 50 mL 水的三角瓶中,分别加入 0、0.05、0.1、0.2、1 mL Fe_2O_3 标准溶液(1 g/L),按检测方法检测空白值,结果见表 6。

表 6　不同氧化铁加入量,空白值测定结果

标准溶液加入量/mL	折合成 $RECl_3$(L) 中 Fe_2O_3 浓度/(g·L^{-1})	乙酰丙酮/mL	空白值/(g·L^{-1})	终点颜色
0	0	10	0	亮黄色
0.05	0.2	10	0	亮黄色
0.10	0.4	20	0	慢慢变成亮黄色
0.20	0.8	30	无终点	粉红色
1.00	4.0	30	无终点	粉红色

EDTA 滴定法可加入抗坏血酸和乙酰丙酮消除少量铁离子的影响[13]。由表 6 可以看出 Fe_2O_3 标准溶液加入量小于 0.05 mL 时,对测定无影响,Fe_2O_3 标准溶液加入量在 0.05 mL ~ 0.1 mL 时,加入 20 mL 乙酰丙酮,可掩蔽 Fe_2O_3 的影响,但终点颜色变化缓慢,当 Fe_2O_3 标准溶液加入量大于 0.1 mL 时,溶液显粉红色,没有终点,无法消除 Fe_2O_3 的影响。

由国标[11]可知,混合氯化稀土溶液中铁离子含量要求范围为≤0.15 g/L,在此范围内,加入抗坏血酸和 10 mL 乙酰丙酮,可以完全掩蔽铁离子对稀土总量测定的影响。

2.3　分析试剂对测定结果的影响

2.3.1　标准溶液浓度对测定结果的影响

标准溶液浓度的准确性主要受计量器具的准确度和方法误差的影响。计量器具准确度的影响已经讨论,这里不作评述。采用检测方法标定标准溶液,从而消除方法误差对检测结果的影响。

在日常分析工作中,常用大容量(如:5 L、10 L)等容器盛装 EDTA 标准溶液,在使用时受操作、环境、时间的影响,导致浓度发生变化,见表 7,浓度为 0.019 973 mol/L 的 EDTA 标液,在不同时间内对其进行连续标定。

表 7　不同时间标准溶液浓度结果

时间/d	标准溶液浓度/(mol·L^{-1})	标准溶液浓度误差/(mol·L^{-1})
0	0.019 973	
5	0.019 970	0.000 03
10	0.019 967	0.000 06
20	0.019 961	0.000 12
30	0.019 953	0.000 20

中国知网　https://www.cnki.net

由表7可知:盛装在大体积容器内的标准溶液随时间的变化,浓度也在变化。这主要原因是因为容器内空间大,会使标准中水分蒸发而吸附在内壁上,导致标准浓度不均匀,从而使标准溶液的浓度逐渐降低。因此,每次在使用标准溶液时,要充分混均后在使用。注意盖好瓶塞,防止标准溶液蒸发,导致标准溶液浓度改变。

2.3.2 指示剂对测定结果的影响

本方法使用二甲粉橙作为滴定终点指示剂,指示剂质量好坏,能否准确指示滴定终点,将直接影响检测结果的准确性。一般质量差的指示剂会出现两种现象,一种是在滴定达终点时,仍略显粉红色,达不到亮黄色,使终点颜色不好看,导致检测结果不稳定,另一种是使终点滞后,显色缓慢,导致检测结果偏高。

2.4 试样均一性对测定结果的影响

选取2个混合氯化稀土溶液试样,放置24 h后,在样袋中的不同位置取样进行分析检测,测定结果见表8。

表8 样品均一性测定结果

取样位置	$RECl_3$(L)稀土总量/(g·L^{-1})	
	1#	2#
上部	299.01	290.56
中部	299.50	299.10
底部	300.05	299.56

从表8中可以看出,混合氯化稀土溶液试样,放置时间过长,容易分层,在分析前要充分混匀,保持试样的均一性。在取制样、分析检测时要及时封住样袋口,防止水分发挥,使浓度偏高。

3 结论

EDTA滴定法测定混合氯化稀土溶液稀土总量,主要影响因素为玻璃计量器具、分析试剂、样品的均匀性以及非稀土金属离子。通过实验研究:玻璃计量器具对测定结果影响最大,移液管引入的分析误差最大可达2.21 g/L,滴定管引入的分析误差最大可达0.97 g/L,容量瓶影响较小,由于计量器具误差累积效应,使分析误差不断增大,混合氯化稀土溶液稀土总量修正前后误差达2.76 g/L。在计量器具最大允许校准误差内,稀土总量修正前后误差达3.66 g/L,铝离子的影响可加入乙酰丙酮消除,铁离子的浓度小于0.2 g/L时,可加入抗坏血酸和乙酰丙酮消除影响,锌离子浓度一般较小,对结果的影响可忽略,其他非金属离子对测定结果无影响。在日常分析过程中,要尽量选取校准误差较小的计量器具,注意分析试剂的质量和正确使用,保证样品的均一性,减少分析误差,提高分析结果的准确度,满足了分析检测的技术要求。

参 考 文 献

[1] 李良才. 稀土提取及分离[M]. 赤峰: 内蒙古科学技术出版社,2011.

[2] 黄礼煌. 稀土提取技术[M]. 北京: 冶金工业出版社,2006.

[3] 陈建利,柳凌云,王永利,等. 氯化稀土溶液用于粒状氯化稀土结晶的生产工艺[P]. 中国专利:201310118822,2013-06-26.

[4] 王素梅,张慧珍,郝茜. 钆镁合金中稀土总量的测定——草酸盐重量法[J]. 稀土,2013,34(2):65-67.

[5] 孙志峰,张志刚,张翼明,等. 镝铁合金中稀土总量的测定——EDTA容量法[J]. 稀土,2010,31(1):77-79.

[6] 王爱萍,刘霞,姚旭霞,等. 影响常用玻璃量器校准结果准确性的因素及技术建议[J]. 化学分析计量,2012,21(1):88-90.

[7] 刘珍. 化验员读本[M]. 北京: 化学工业出版社,2003.

[8] JJG 646—2006. 中华人民共和国国家计量检定规程——移液器[S]

[9] JJG 196—2006. 中华人民共和国国家计量检定规程——常用玻璃量器[S].

[10] JJG 20—2001. 标准玻璃量器检定规程[S].

[11] GB/T 4148—2015. 混合氯化稀土溶液[S].

[12] 尚庆坤. 分析化学[M]. 北京: 科学出版社,2014.

[13] 许涛,王东杰,郝茜,等. 钐钴合金中稀土总量的测定[J]. 稀土,2014,35(3):72-76.

中国知网 https://www.cnki.net