

独居石中钍的络合滴定*

(不分离稀土元素,以二甲酚橙作指示剂)

周宗侯 刘文远 刘维就

(衡阳矿冶工程学院)

一、引言

在现有文献中,大部分是采用重量法测定矿物原料中的含钍量。其中应用得最广的是草酸-苯甲酸法^[1,2]、碘酸盐-草酸盐法^[3]。重量法都必须经过与一般元素分离及与稀土元素分离这两个步骤,烦复费时。

文献[1,3,4,5]中介绍了许多比色法。但是比色法也要经过这两个分离步骤,不仅烦复费时,而且不适于测定含钍量高的矿物。

钍的容量测定法^[5]很多,主要分两类:一类是使钍生成固定的沉淀,洗涤溶解后滴定其阴离子。较熟知的是碘酸盐法和钼酸盐法。严仁蔭^[7]等提出的亚硒酸法比碘酸盐法准确;另一类是用邻苯二酚紫、茜素红-S、SPADNS、甲基百里酚蓝、氧化偶氮、二甲酚橙等作指示剂的 EDTA 络合滴定法。这些容量法在应用到独居石分析时,有的必须分离稀土元素,有的不够准确。

柯勃尔(J. Körbl)和普列别尔(R. Přibil)^[10,11]曾用二甲酚橙测定钍,它是 EDTA 络合滴定良好的指示剂^[8,9]。契尔尼霍夫(Ю. А. Черников)、罗克扬诺夫(В. Ф. Лукьянов)和科茨洛娃(А. Б. Козлова)^[12]在用过氧化钠熔融分解独居石(精矿)后,用 KY-2 离子交换树脂分离出钍,再用二甲酚橙为指示剂以 EDTA 滴定钍。契尔尼霍夫和另一些工作者^[13]提出了以二甲酚橙为指示剂以 EDTA 连续滴定钍和稀土的实验条件。但他们是用合成溶液进行试验的,没有详细进行干扰离子及消除干扰的试验。因此,该方法不能直接用于矿石分析。

我们根据独居石的组成,系统地研究了契尔尼霍夫等^[13]所提出的实验条件下可能存在的各种元素的干扰,并研究用经典的草酸法一次沉淀分离出的钍和稀土混合物中可能存在的各种元素的干扰,然后系统设法消除各种干扰,提出一个测定独居石中钍含量的较为简单、快速和准确的络合滴定法。其测定结果和经典的草酸-苯甲酸重量法^[2]相一致。

二、实验部分

本实验所用试剂的配制法列于独居石矿样分析部分。未列出者系根据手册^[14]所述方法配制。

滴定条件试验

1. 滴定溶液 pH 值的选择 取标准硝酸钍溶液(含 20.00 毫克钍),加 1 毫升 5% 抗坏血酸溶液,1 毫升氨基水杨酸溶液,10 毫升氯化钾-盐酸缓冲溶液,分别调节成不同 pH 值的溶液。各加 3 滴 0.5% 二甲酚橙指示剂,分别用 EDTA 操作溶液滴定。结果列于表 1。

* 蔡其周和姚世高参加部分实验工作。

表1 滴定溶液 pH 的选择

pH 值	0.80	1.00	1.30	1.40	1.50	1.60	1.80	2.00	2.20	2.60
测得钍量, 毫克	20.79	20.42	20.19	20.08	20.00	20.00	19.98	20.02	20.04	20.23
绝对偏差, 毫克	+0.79	+0.42	+0.19	+0.08	0.00	0.00	-0.02	+0.02	+0.04	+0.23

表1数据表明滴定溶液 pH 可在 1.5—2.2 范围内。为减少杂质干扰, 控制在 1.5—1.6 (用万用 pH 试纸初步调节, 使用缓冲溶液时容易控制在此范围) 更好。

2. 指示剂用量的试验 150 毫升滴定溶液中加入 3—4 滴 0.5% 二甲酚橙水溶液。滴定至终点时, 溶液由红紫色变为柠檬黄色, 突跃很明显。当多于 15 滴时突跃较不明显, 所以使用 3—4 滴为宜。

3. 温度影响试验 两份滴定溶液, 其 pH 均为 1.5—1.6, 各加指示剂 3—4 滴, 其他条件亦一致, 只是一份溶液煮沸后取下滴定, 另一份在室温 (25°C) 滴定。结果一致, 表明加热溶液对滴定无影响。

4. 滴定溶液的体积试验 两份滴定溶液, 一份体积为 100 毫升而另一份体积为 200 毫升, 其他条件一致, 测得结果也一致, 表明在此体积范围内滴定是合适的。

5. 含钍量测量范围试验 总体积各为 150 毫升含有不同钍量的两份滴定溶液, 在 pH 为 1.5—1.6 时, 各加 3 滴指示剂, 其他条件不变, 分别滴定, 实验结果列于表 2。表 2 数据表明, 150 毫升滴定溶液中含有 5—100 毫克钍用此法可测定。独居石每克试样约含有 30—70 毫克钍, 在此测量范围内。

表2 含钍量测量范围试验

加入钍量, 毫克	测得钍量, 毫克				绝对误差, 毫克
	1	2	3	平均	
5.00	4.99	5.04	5.05	5.03	+0.03
10.00	9.98	10.00	10.00	9.99	-0.01
40.00	40.00	40.01	40.01	40.01	+0.01
80.00	80.16	80.16	80.24	80.19	+0.19
100.00	100.30	100.30	100.30	100.30	+0.30

离子的干扰和消除干扰试验

把用硫酸分解独居石后所得溶液中可能存在的离子配成 pH 为 1.5—1.6 的滴定溶液, 加 3—4 滴指示剂, 总体积为 150 毫升, 在室温用 EDTA 操作溶液滴定。试验结果列于表 3。

独居石用硫酸分解后, 用草酸一次沉淀, 分离出钍和稀土元素的草酸盐, 再灼烧成氧化物。根据文献^[1,2]记载及我们的光谱分析数据, 可能存在 Fe, Al, Ti, Pb, Bi 和硫酸根等干扰离子。现将消除干扰的试验结果列于表 4 和表 5。

独居石矿样分析

一次草酸法沉淀分离出的草酸盐沉淀中可能含有的干扰杂质比表 4 和表 5 中所加入的量少, 因此, 根据上述试验拟定出下述独居石矿样容量分析法。

1. 需用试剂 (未指明纯度者皆为分析纯) (1) 硫酸 (比重 1.84); (2) 盐酸 (比重 1.19); (3) 10% 草酸溶液; (4) 氨水 (1:2); (5) 草酸和稀盐酸混合液: 盐酸 1% (体积比), 草酸 2% (重

表 3 干扰离子实验结果*

离 子	加入离子量, 毫克	加入形式	加入钍量, 毫克	测得钍量, 毫克	相对偏差, %
Fe ²⁺	0.05	三氯化铁	20.00	20.02	+0.1
	0.20		20.00	20.23	+1.2
Al ³⁺	5.00	三氯化铝	20.00	20.05	+0.3
	10.00		20.00	20.15	+0.8
Ti ³⁺	0.40	三氯化钛	20.00	20.00	0.0
	0.50		20.00	20.45	+2.3
Ti ⁴⁺	0.20	四氯化钛	20.00	20.00	0.0
	0.50		20.00	20.63	+3.2
Bi ³⁺	0.30	硝酸铋	20.00	20.10	+0.5
	0.40		20.00	20.45	+2.3
Cu ²⁺	0.20	二氯化铜	20.00	20.00	0.0
	0.40		20.00	20.65	+3.3
Pb ²⁺	0.50	硝酸铅	20.00	20.00	0.0
	1.00		20.00	20.63	+3.1
Zn ²⁺	9.8	氯化锌	20.00	20.00	0.0
	14.70		20.00	20.63	+3.1
Sn ²⁺	0.10	二氯化锡	20.00	20.00	0.0
	0.20		20.00	20.25	+1.3
Sn ⁴⁺	1.00	四氯化锡	20.00	19.97	-0.2
	2.00		20.00	19.74	-1.3
Mn ²⁺	30.00	二氯化锰	20.00	20.00	0.0
UO ₂ ²⁺	34.50	硝酸铀酰	20.00	20.00	0.0
Ca ²⁺	50.00	氯化钙	20.00	20.00	0.0
Ba ²⁺	270.00	氯化钡	20.00	20.00	0.0
Mg ²⁺	30.00	硝酸镁	20.00	20.00	0.0
Ce ³⁺	484.5	硝酸铈	20.00	20.00	0.0
La ³⁺	100.00	硝酸镧	20.00	20.00	0.0
WO ₄ ²⁻	0.25	钨酸钠	20.00	20.00	0.0
	0.50		20.00	19.95	-0.3
SO ₄ ²⁻	25.00	硫酸	20.00	19.87	-0.7
PO ₄ ³⁻	0.05	磷酸	20.00	19.95	-0.3
	0.20		20.00	19.63	-1.9
柠檬酸根	5.0	柠檬酸	20.00	20.04	+0.2
	10.0		20.00	19.99	-0.05
酒石酸根	50.00	酒石酸	20.00	20.00	0.0
C ₂ O ₄ ²⁻	0.10	草酸	20.00	20.00	0.0
	0.20		20.00	19.75	-1.3
ClO ₄ ⁻	3000	过氧氯酸	20.00	20.00	0.0

* 表中“测得含量”一栏中每个数据都经过三次以上的测定,而在“加入离子量”一栏中只列出干扰较小及显著干扰二种数据.

表4 消除干扰试验(各加入20.00毫克钍)

干扰离子	干扰离子加入量, 毫克	消除干扰的物质	测得钍量, 毫克	相对误差, %
Fe ²⁺	5.00	2毫升5%抗坏血酸	20.01	0.1
	8.00	5毫升5%抗坏血酸	20.00	0.0
	9.00	5毫升5%抗坏血酸	20.05	+0.2
Al ³⁺	36.50	1毫升5%磺基水杨酸	20.00	0.0
	37.96	1毫升5%磺基水杨酸	20.27	+1.4
Ti ⁴⁺	0.50	2毫升柠檬酸(5毫克/毫升)	20.01	+0.1
Ti ⁴⁺	1.00	1毫升柠檬酸(5毫克/毫升)	20.00	0.0
Pb ²⁺	3.00	4毫升乙酸铵(10毫克/毫升)	20.00	0.0
	4.00	4毫升乙酸铵(10毫克/毫升)	20.88	+4.4
Bi ³⁺	0.40	1毫升柠檬酸(5毫克/毫升)	20.00	0.0
	0.50	1毫升柠檬酸(5毫克/毫升)	20.13	+0.7
SO ₄ ²⁻	25.00	270毫克Ba ²⁺	20.00	0.0
	50.00	270毫克Ba ²⁺	20.03	+0.2

表5 混合液消除干扰试验(各加入20.00毫克钍)

干扰离子加入量	消除干扰物质	测得钍量, 毫克	相对误差, %
2毫克Ti ⁴⁺	5毫克柠檬酸, 50毫克乙酸铵, 20毫克抗坏血酸	20.00	0.0
319毫克Ce ³⁺ , 20毫克La ³⁺ , 1毫克Fe ²⁺ , 2毫克Al ³⁺ , 0.3毫克Bi ³⁺ , 0.5毫克Ti ⁴⁺ 和1毫克Pb ²⁺	8毫克柠檬酸, 50毫克乙酸铵, 15毫克抗坏血酸, 50毫克磺基水杨酸	20.00	0.0

量/体积);(6)5%抗坏血酸水溶液;(7)5%磺基水杨酸溶液;(8)柠檬酸溶液,5毫克/毫升;(9)乙酸铵溶液,10毫克/毫升;(10)氯化钡溶液,50毫克Ba²⁺/毫升(将8.89克BaCl₂·2H₂O溶于100毫升水中);(11)0.5%二甲酚橙水溶液;(12)盐酸-氯化钾缓冲溶液(pH=1.6):取13.15毫升2.000N盐酸,加25毫升0.2000N氯化钾溶液用水稀释至100毫升;(13)标准钍溶液:用Th(NO₃)₄·12H₂O配成0.1N HNO₃溶液,用草酸-苯甲酸重量法标定^[2];(14)0.01M EDTA(二钠盐)操作溶液:将3.723克EDTA溶于水,稀释至1000毫升。

EDTA的标定:取含有20.00毫克钍的标准钍溶液,加100毫升水,2毫升5%抗坏血酸,1毫升5%磺基水杨酸,1毫升柠檬酸,4毫升乙酸铵,6毫升氯化钡溶液,用万用pH试纸调节pH~1.5,加入10毫升盐酸-氯化钾缓冲溶液,再加3滴二甲酚橙指示剂,用EDTA溶液滴定。

2. 分析步骤 准确称取0.2—1.0克矿样(通过120目筛子)放于250毫升烧杯中。加入10—15毫克浓硫酸,在220℃—240℃砂浴上加热分解2—3小时,时时搅拌,使硫酸慢慢冒白烟,勿使沸腾,直到独居石完全分解(成为糊状,不呈原矿样颜色)为止。取下冷却,然后小心加入50毫升水及5毫升浓盐酸。搅拌混合物,在电炉上加热煮沸,使可溶性的硫酸盐溶解。溶液澄清后用致密滤纸过滤,用1%盐酸充分洗涤,控制体积为100毫升左右。

将所得试液加热煮沸,在不断搅拌下加100毫升煮沸的10%草酸溶液,放置过夜或在60℃的水浴上保温3—4小时。草酸盐沉淀用致密滤纸过滤,以温热的草酸-稀盐酸混合液洗涤至洗液不呈铁离子反应(用KCNS检验)为止。将沉淀连同滤纸移入瓷坩埚中,在电炉上

烘干炭化以后,置于 550—600℃¹⁾ 馬弗炉中灼烧 5—10 分钟取出冷却,小心将氧化物轉入 250 毫升錐形瓶中,用 10 毫升浓盐酸将可能遺留在坩堝中的氧化物洗入錐形瓶中,在砂浴或电炉上加热使氧化物完全溶解,并蒸发至体积为 3—4 毫升,取下稍冷,用水洗瓶壁。然后加水稀釋至約 150 毫升。加入 2 毫升 5% 抗坏血酸、1 毫升 5% 磷基水楊酸、1 毫升柠檬酸、4 毫升乙酸铵及 6 毫升氯化鋇溶液。然后以氨水(1:2)或 1N 盐酸調节溶液的 pH 約为 1.5 (用万用 pH 試紙检查)。加入 10 毫升盐酸-氯化鉀緩冲溶液及 3 滴二甲酚橙指示剂,以 EDTA 操作溶液滴定至溶液由紅紫色突变为柠檬黄色为止。

用此方法分析了二种不同的独居石矿样。分析結果与用經典重量法^[2](草酸-苯甲酸法)分析而得的結果列于表 6。

表 6 容量法測得結果与草酸-苯甲酸重量法比較

方 法 結 果 編 号	重 量 法			容 量 法			相对偏差, %	
	Th, %	平均值, %	标准偏差, %	Th, %	平均值, %	标准偏差, %		
1 号 矿 样	1	3.60	3.58	0.01	3.59	3.59	0.01	0.28
	2	3.58			3.59			
	3	3.60			3.60			
	4	3.59			3.58			
	5	3.57			3.60			
	6	3.55			3.62			
	7	3.58			3.58			
	8	3.58			3.60			
	9	3.58			3.59			
	10	3.57			3.58			
	11	3.57			3.59			
2 号 矿 样	1	6.70	6.73	0.02	6.77	6.79	0.02	0.88
	2	6.73			6.77			
	3	6.75			6.80			
	4	—			6.80			

表 6 数据表明,用我們所提出的方法分析的精密度和准确度都高。

三、結 論

1. 独居石矿样用硫酸分解并除去不溶殘渣后,用草酸一次沉淀分离出钍和稀土后,不必分离稀土,以抗坏血酸消除 Fe^{3+} , Ti^{4+} 及 Ce^{4+} 的干扰;以磷基水楊酸、柠檬酸、乙酸铵掩蔽 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{3+} 和 Pb^{2+} ;以 Ba^{++} 消除 SO_4^- 的干扰;用 HCl-KCl 緩冲溶液控制 pH 在 1.5—2.0 条件下,就可用二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 操作溶液直接滴定钍。終点十分明显。

2. 本方法的精密度高(标准偏差 0.01—0.02%),准确度与草酸-苯甲酸重量法基本一致(绝对偏差 0.01—0.06%;相对偏差 0.28—0.88%)。但分析一个試样比草酸-苯甲酸重量法节省 6 小时以上。

3. 称样范围为 0.2—1.0 克。

4. 含钍量測量范围为 5—100 毫克。

1) 如温度超过 600℃,氧化物难溶于盐酸,可添加 $HClO_4$ 助溶。

参 考 文 献

- [1] 冶金工业部地质研究所编著, 矿石中稀有和稀散元素的化学分析, 冶金工业出版社, 140—162页, 1960年。
- [2] 冶金工业部有色生产技术司编, 稀有金属分析法, 冶金工业出版社, 148—163页, 1958年。
- [3] C. J. Rodden, *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, McGraw-Hill, New York, P.199, 1950.
- [4] 地质部矿物原料研究所主编, 矿物原料分析, 地质出版社, 465页, 1959年。
- [5] А. П. Виноградов, Д. И. Рябчиков, *Методы определения и Анализа Редких Элементов*, М., Изд-во АН СССР, стр. 375, 1961.
- [6] Д. И. Рябчиков, Е. К. Гольбрайх, *Аналитическая химия тория*, М., Изд-во АН СССР, стр. 73, 1960.
- [7] 严任藩, 赵匡华, 萧枫桥, *中国科学*, 第8期, 727 (1959)。
- [8] R. 蒲希比, *络合物滴定及其应用*, 科学出版社。
- [9] 陈永光, *化学通报*, 第11期, 8—10 (1962)。
- [10] J. Körbl, R. Pfibil, *Chemist-Analyst*, **45**, 102 (1956)。
- [11] J. Körbl, R. Pfibil, *A. Emr. Chem. Listy*, **50**, 1440 (1956)。
- [12] Ю. А. Черников, В. Ф. Пукьянов и А. Б. Козлова, *Журнал Аналитической химии*, **4**, 452 (1960)。
- [13] Ю. А. Черников, Р. С. Трамм и К. С. Певзнер, *Зв. Лаб.*, 921 (1960)。
- [14] 丘星初, *化学分析手册*, 化学工业出版社, 255页, 1950年。

(编辑部收稿日期 1964年1月7日)