

间接碘量法测定稀土硫化物中硫

张晓凡¹, 许嘉智¹, 张文达¹, 郝 茜²

(1. 包头市宏博特科技有限责任公司, 内蒙古包头 014030; 2. 包头稀土研究院, 内蒙古包头 014030)

摘 要: 试验提出了一种用间接碘量法测定稀土硫化物中硫含量的方法: 稀土硫化物易与盐酸反应生成硫化氢, 而硫化氢气体易和碘反应, 故用已知浓度和用量的碘标准溶液完全吸收硫化氢气体, 再用已知浓度的硫代硫酸钠标准溶液滴定出未反应的碘标准溶液, 从而间接计算出稀土硫化物中硫含量。通过溶剂的选择、碘标准溶液用量及反应摇动时间的研究, 确定了适宜的反应条件。结果表明, 在稀土硫化物中硫质量分数为 10%~25% 时的最佳反应条件是: 用盐酸作为反应溶剂, 0.1 mol/L 碘标准溶液用量为 35 mL, 反应开始至滴定前的剧烈摇动时间为 2 min。采用实验方法对稀土硫化物中具有代表性的 Ce_2S_3 、 Sm_2S_3 及 La_2S_3 这 3 种样品中的硫进行了测定, 结果的相对标准偏差 (RSD, $n=11$) 小于 1%。测定结果与高频红外吸收法及硫酸钡重量法的测定值基本相符。

关键词: 稀土硫化物; 硫; 间接碘量法

文献标志码: A 文章编号: 1000-7571(2016)02-0061-04

稀土硫化物是一类结构复杂、性能丰富、应用广泛的功能材料, 在无机颜料、热电材料、光学材料及磁性材料等领域有着独特的优势和广阔的应用前景, 是近年来国际上研究热点之一^[1]。常用稀土硫化物为三硫化物, 一般生产工艺为稀土元素与硫单质高温合成^[2], 但合成过程中常伴有单硫化物、多硫化物等杂相, 因此稀土硫化物中硫含量的测定对其生产和质量控制具有重要意义。

稀土硫化物属于高新材料, 目前对其硫含量的测定没有相应的国家标准方法, 研发生产中一般参考高频红外吸收法^[3]及硫酸钡重量法^[4]测定。由于仪器检测范围的限制, 测定高含量硫时, 常需减少称样量或用溶剂稀释, 这会引入较大误差导致测定结果不稳定; 重量法操作比较繁琐, 实验流程长, 不适用于快速分析^[5-6]。而且稀土硫化物里常伴有少量合成反应中未反应完全的单质硫杂质, 采用高频红外吸收法及硫酸钡重量法测定的结果中包含稀土硫化物中硫离子及杂质单质硫的含量, 因此测定结果一般偏高。

碘量法是应用比较广泛的一种方法^[7-9], 在测定硫含量中也见报道^[10], 且其测定的多为硫离子含量, 可以避免稀土硫化物中单质硫杂质含量对结果的影响。本文针对稀土硫化物中具有代表性的

Ce_2S_3 、 Sm_2S_3 及 La_2S_3 这 3 种样品, 经溶剂选择、碘标准溶液用量、反应摇动时间等条件试验, 确定了一种间接碘量法, 用于测定其中的硫含量, 结果令人满意, 可用于日常生产分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

碘化钾溶液: 100 g/L; 淀粉溶液: 10 g/L, 取 1 g 淀粉用 10 mL 冷水调匀, 搅拌加入 90 mL 煮沸过的水, 继续煮沸 5 min, 冷却备用; 硫代硫酸钠标准溶液: 称取 26 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 溶于 1 000 mL 水中, 加入 0.2 g 碳酸钠, 缓慢煮沸 10 min, 冷却到室温, 转移到棕色瓶中, 放置两周, 再用基准重铬酸钾标定; 碘标准溶液: 称取 35 g 碘化钾, 加 100 mL 水溶解, 再加 13 g 碘溶解后用水稀释至 1 000 mL, 摇匀, 保存于棕色具塞瓶中。

硫代硫酸钠标准溶液的标定: 称取 0.15 g (精确至 0.000 1 g) 基准重铬酸钾 (120 °C 烘至质量恒定后冷却), 置于碘量瓶中, 加入 25 mL 水溶解, 再加 2 g 碘化钾及 20 mL 硫酸 (1+4), 摇匀, 于暗处放置 10 min。加 150 mL 水, 用配制好的硫代硫酸钠标准溶液滴定。近终点时加 3 mL 淀粉溶液, 继续滴

收稿日期: 2015-09-23

作者简介: 张晓凡 (1985—), 女, 本科, 助理工程师, 主要从事稀土化学分析和仪器分析工作; E-mail: hbtzhangxiaofan@126.com

定至溶液由蓝色变为亮绿色。同时作空白试验。计算硫代硫酸钠标准溶液的浓度为:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{m}{(V - V_0) \times \frac{M_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1\ 000}} \quad (1)$$

式中: $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L; m 为重铬酸钾的质量, g; V 为硫代硫酸钠溶液的体积, mL; V_0 为空白试验中硫代硫酸钠标准溶液体积, mL; $M_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ 为以 $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为基本单元的摩尔质量, 49.03 g/mol。

碘标准溶液的滴定: 用滴定管准确移取 10.00 mL 碘标准溶液置于已装有 150 mL 水的碘量瓶中, 然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定, 滴至淡黄色后加 3 mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色消失。计算碘标准溶液的浓度为:

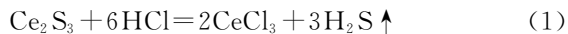
$$c_{\text{I}_2} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{I}_2}} \quad (2)$$

式中: c_{I_2} 为碘标准溶液的浓度, mol/L; $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 为硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL; V_{I_2} 为碘标准溶液的体积, mL。

实验所用试剂均为分析纯; 实验用水为去离子水^[11]。

1.2 原理

稀土硫化物易与盐酸反应生成硫化氢(见式(1)), 而在酸性条件下, 硫化氢气体易和碘反应生成碘化氢和硫沉淀(见式(2)), 故用已知浓度和用量的碘标准溶液完全吸收硫化氢气体, 再用已知浓度的硫代硫酸钠标准溶液滴定出未反应的碘含量(见式(3)), 从而间接计算出稀土硫化物中的硫含量。



1.3 实验方法

称取 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 试样于 300 mL 碘量瓶中, 用滴定管准确滴加 35.00 mL 碘标准溶液(根据硫含量可适当调整为 25~50 mL), 缓慢滴加 10 mL 盐酸(1+4)(边滴加边摇动碘量瓶), 盖上瓶塞, 剧烈摇动 2 min, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色后, 加 5 mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色消失, 即为终点。样品中硫含量的计算公式为:

$$\omega_{\text{S}} = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times M_{(1/2\text{S})} \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad (3)$$

式中: c_1 为碘标准溶液的浓度, mol/L; V_1 为碘标准溶液的体积, mL; c_2 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L; V_2 为滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, 单位为 mL; $M_{(1/2\text{S})}$ 为以 (1/2S) 为基本单元之摩尔质量, 16.03 g/mol; m 为样品的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

稀土硫化物可与盐酸、硝酸反应生成硫化氢。因硝酸具有氧化性, 对后续滴定反应有一定影响, 因此实验选用盐酸作为溶剂。

2.2 碘标准溶液用量的选择

硫化物中硫含量较高, 因此, 在预加碘标准溶液时需适当过量。称取 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 试样, 按照 1.3 实验方法进行碘标准溶液用量的选择试验, 结果见表 1。

表 1 碘标准溶液用量的选择

Table 1 The choice of amount of iodine standard solution

样品 Sample	碘标准溶液体积 Volume of iodine standard solution/mL	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定体积 Volume of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ standard solution titration standard/mL	测定值或实验现象 Found or experimental phenomenon $\omega/\%$
Ce_2S_3	25		碘量过少, 释放 H_2S 气体, 无法继续实验
	35	19.27	24.91
	50	34.31	24.96
Sm_2S_3	25		碘量过少, 释放 H_2S 气体, 无法继续实验
	35	20.20	23.65
	50	35.22	23.69
La_2S_3	25		碘量过少, 释放 H_2S 气体, 无法继续实验
	35	19.85	24.28
	50	34.85	24.29

由表 1 可知: 碘标准溶液用量过少时会释放反

应不完全的 H_2S 气体, 导致无法进行测定; 而碘标

准溶液用量为 35 和 50 mL 时,测定结果基本一致。因此在硫质量分数为 10%~25% 时,加 35 mL 碘标准溶液即可得到满意的分析结果,本实验选择碘标准溶液用量为 35 mL。

2.3 反应摇动时间试验

称取 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 试样,按照 1.3 实验方法进行,加入盐酸(1+4)后进行反应摇动时间试验,结果见表 2。

表 2 不同反应摇动时间的测定结果

Table 2 Determination results of different reaction time $w/\%$

样品 Sample	反应摇动时间 Reaction time/min		
	0	2	5
Ce ₂ S ₃	25.87	24.94	24.96
Sm ₂ S ₃	24.01	23.55	23.48
La ₂ S ₃	25.44	24.28	24.29

由表 2 可知:加入盐酸(1+4)后直接测量和剧烈摇动后测量结果有差异,剧烈摇动可使反应更加完全,结果相对准确,摇动 2、5 min 后,测定结果基本一致。故实验选择反应摇动时间为 2 min。

2.4 精密度试验

方法应用于 Ce₂S₃、Sm₂S₃ 及 La₂S₃ 这 3 种样品中硫含量的测定,结果见表 3。由表 3 可以看出:测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$)均小于 1%。

表 4 稀土硫化物样品中硫的结果比对

Table 4 Comparison results of sulfur in rare earth sulfide

样品 Sample	本法测定值 Found by this method $w/\%$ ($n=11$)	高频红外吸收法测定值 Found by high frequency infrared absorption method $w/\%$ ($n=6$)	重量法测定值 Found by gravimetry $w/\%$ ($n=6$)	RSD/ ($n=23$) %
Ce ₂ S ₃	24.92	25.28	25.36	0.93
Sm ₂ S ₃	23.65	23.85	23.55	0.64
La ₂ S ₃	24.28	24.60	24.72	0.93

4 结语

本方法单样测定时间仅需 10 min,实验周期短,且对实验室配置条件要求较低,测得结果仅为稀土硫化物中硫离子含量,排除杂质单质硫的影响,可基本满足工业生产及科研分析稀土硫化物样品中硫含量的测定。但稀土硫化物合成工艺复杂,掺杂各异,用途多样,本方法测定稀土硫化物中硫含量的普适性、标准样品选择、试样掺杂成分对测定结果的影响有待深入研究。

参考文献:

[1] 张华,杜海燕,孙家跃. 稀土颜料的研究进展[J]. 化工新

表 3 硫化稀土中硫的测定结果($n=11$)

Table 3 Determination of sulfur from rare earth sulfide

样品 Sample	测定值 Found $w/\%$	平均值 Average $w/\%$	RSD/ %
Ce ₂ S ₃	25.00,25.02,24.78,24.82,24.78,24.96	24.92	0.56
	25.21,24.77,25.03,24.94,24.83		
Sm ₂ S ₃	23.55,23.67,23.48,23.64,23.66,23.58	23.65	0.43
	23.75,23.56,23.85,23.69,23.68		
La ₂ S ₃	24.48,24.37,24.18,24.25,24.39,24.27	24.28	0.41
	24.21,24.29,24.20,24.15,24.24		

3 样品分析

分别使用实验方法、高频红外吸收法及硫酸钡重量法对 Ce₂S₃、Sm₂S₃ 及 La₂S₃ 这 3 种样品中硫含量进行测定,结果见表 4。由表 4 可见:本法比高频红外吸收法及硫酸钡重量法测定结果偏低。分析其原因,稀土硫化物合成过程中有未反应完全的单质硫杂质,采用高频红外吸收法及硫酸钡重量法测定结果中包含稀土硫化物中硫离子及单质硫的含量;而单质硫不与盐酸反应,因此本法测定结果仅为稀土硫化物中硫离子含量,所以较高频红外吸收法及硫酸钡重量法结果偏低。但同一样品使用这 3 种方法测定的所有结果,其相对标准偏差均小于 1%,测定结果基本一致。

型材料,2007,35(9):27,71.

ZHANG Hua, DU Hai-yan, SUN Jia-yue. Research and development of rareearth pigment[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(9): 27, 71.

[2] Marrot F, Mosset A, Trombe J C, et al. The stabilization of γ -Ce₂S₃ at low temperature by heavy rareearths[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 259: 145.

[3] 庄艾春,肖红新. 红外碳硫仪测定矿石中高含量硫的探讨[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 79-80.

ZHUANG Ai-chun, XIAO Hong-xin. Determination of high-content sulfur in ores by infrared carbon-sulfur analyzer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(1): 79-80.

[4] 印德俊. 硫精砂中高硫的熔融重量法测定[J]. 分析实验

- 室, 1993, 12(6): 95-96.
- YIN De-jun. Determination of high sulfur in sulfide enriched concentrate by gravimetric method[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 1993, 12(6): 95-96.
- [5] 马光强, 谢辉. 硫酸钡重量法测定冰铜中总硫[J]. 冶金分析, 2014, 34(3): 73-76.
- MA Guang-qiang, XIE Hui. Determination of total sulfur in copper matte by barium sulfate gravimetry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(3): 73-76.
- [6] 朱春要, 董礼男, 陆娜萍, 等. 硫酸钡重量法测定硫磺包芯线中硫[J]. 冶金分析, 2015, 35(10): 64-68.
- ZHU Chun-yao, DONG Li-nan, LU Na-ping, et al. Determination of sulfur in sulfur cored wire by barium sulfate gravimetric method[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(10): 64-68.
- [7] 王成, 肖丽梅, 葛钰玮. 碘量法测定铜硫及含铜烧结物料中铜[J]. 冶金分析, 2011, 31(1): 62-65.
- WANG Cheng, XIAO Li-mei, GE Yu-wei. Determination of copper in copper matte and copper bearing sintered materials by iodometry[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(1): 62-65.
- [8] 刘美东, 丁仕兵, 周忠信, 等. 碘量法测定铜精矿中铜含量的空白试验探讨[J]. 冶金分析, 2011, 31(12): 67-70.
- LIU Mei-dong, DING Shi-bing, ZHOU Zhong-xin, et al. Discussion on blank test in the determination of copper in copper concentrates by iodometric method[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(12): 67-70.
- [9] 李风, 席永婷. 碘量法测定铜矿石中铜方法的改进[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 77-78.
- LI Feng, XI Yong-ting. Improvement on the iodometric method for determination of copper in copper ores[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(1): 77-78.
- [10] 何英. 四氯化碳浸取-碘量法测定二硫化钨中游离硫[J]. 冶金分析, 2010, 30(2): 70-73.
- HE Ying. Carbon tetrachloride extraction-iodometry determination of free sulfur in tungsten disulfide[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(2): 70-73.
- [11] 刘珍, 黄沛成, 于世林, 等. 化验员读本: 上册[M]. 4版. 北京: 化学工业出版社, 2003: 261-264.

Determination of sulfur in rare earth sulfides by indirect iodometry

ZHANG Xiao-fan¹, XU Jia-zhi¹, ZHANG Wen-da¹, HAO Qian²

(1. Baotou Hongbo Te Technology Co., Ltd., Baotou 014030, China;

2. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: A determination method of sulfur content in rare earth sulfides by indirect iodometry was proposed. The rare earth sulfides reacted with hydrochloric acid to form hydrogen sulfide, which could then react with iodine. The generated hydrogen sulfide gas was fully absorbed by iodine standard solution with known concentration and dosage. Then, the content of sulfur in rare earth sulfides could be indirectly calculated. The proper reaction conditions were obtained by the selection of solvents, the dosage of iodine standard solution and the shaking time of reaction. The results indicated that the optimal reaction conditions for the determination of 10%-25% (mass fraction) sulfur in rare earth sulfides were listed as follows: the hydrochloric acid was used as reaction reagent; the dosage of 0.1 mol/L iodine standard solution was 35 mL; the vigorous shaking time from reaction starting to titration was 2 min. The proposed method was applied to the determination of sulfur in three representative rare earth sulfide samples (Ce_2S_3 , Sm_2S_3 and La_2S_3). The relative standard deviations (RSD, $n=11$) were less than 1%. The found results were consistent with those obtained by high frequency infrared absorption method and barium sulfate gravimetric method.

Key words: rare earth sulfide; sulfur; indirect iodometry