

二乙基三胺五乙酸滴定法测定赤泥 酸浸液中三氧化二钪

李望^{1,2}, 朱晓波^{*1,2}, 汤森¹

(1. 河南理工大学化学化工学院, 河南焦作 454000; 2. 河南省煤矿安全协同创新中心, 河南焦作 454000)

摘要: 吸取 10 mL 赤泥酸浸液于烧杯中, 用氨水溶液调节溶液 pH 值为 3.0~3.5 并搅拌 20 min, 经固液分离去除沉淀物, 将滤液倒入 500 mL 锥形瓶中, 再用盐酸和氨水调节溶液 pH 值为 1.6~6.0, 加入 5 滴二甲酚橙指示剂, 用二乙基三胺五乙酸(DTPA)标准溶液滴定至由酒红色变为亮黄色即为滴定终点。据此, 建立了 DTPA 滴定法测定赤泥酸浸液中三氧化二钪的方法。考察了滴定 pH 值、三氧化二钪质量浓度、滴定温度、放置时间对测定结果的影响。结果表明: 三氧化二钪质量浓度的检测范围为 20~500 mg/L, 合适的滴定 pH 值范围为 1.6~6.0, 滴定温度为 20~60 °C; 滴定前将溶液放置 20 min 对测定无影响。共存元素干扰试验表明, 将样品预先用氨水搅拌沉淀分离后再测定, 可消除样品中铁和铝对测定的干扰; 样品中其他共存元素不干扰测定。采用实验方法测定赤泥酸浸液中三氧化二钪的结果与电感耦合等离子体原子发射光谱法测得结果基本一致, 相对标准偏差 RSD($n=5$) 小于 0.2%。

关键词: 三氧化二钪; DTPA; 快速滴定; 赤泥酸浸液

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2017)08-0054-05

三氧化二钪是一种稀贵的过渡金属氧化物, 由于其优越的理化性能, 广泛应用于航空航天、军工和导弹等领域。自然界中天然的含钪富矿较少, 赤泥是一种含有三氧化二钪的二次矿产资源, 从赤泥中提取三氧化二钪多采用硫酸酸浸工艺^[1-2], 通常可采用稀硫酸在常压高温条件下浸出赤泥, 以获得含三氧化二钪的赤泥酸浸液^[3-4]。赤泥酸浸液中三氧化二钪含量是衡量三氧化二钪回收率效果的关键因素, 因此, 测定赤泥酸浸液中三氧化二钪含量是非常必要的。目前, 测定三氧化二钪的方法主要包括电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[5-7]、分光光度法^[8-11]和络合滴定法^[12-13]等。赤泥酸浸液中三氧化二钪浓度较高, 因此, 采用滴定法检测赤泥酸浸液中三氧化二钪更为合适。滴定法检测三氧化二钪常用的滴定剂有 EDTA^[12]和二乙基三胺五乙酸(DTPA)^[13]两种。陈玉莉等^[13]研究了 DTPA 滴定法测定三氧化二钪标准溶液时的 pH 值范围及共存

杂质的允许量, 但并没有将此方法应用于实际含钪溶液的分析。本文详细考察了 DTPA 滴定法测定三氧化二钪的实验条件, 并探讨了赤泥酸浸液中主要共存元素对三氧化二钪测定的干扰, 最终实现了 DTPA 滴定法对赤泥酸浸液中三氧化二钪的测定。

1 实验部分

1.1 主要试剂

氨水(1+1); 盐酸(1+1); 二甲酚橙指示剂: 2 g/L, 称取质量为 2.000 0 g 的二甲酚橙于 500 mL 烧杯中加水搅拌溶解, 完全溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中, 定容。

DTPA 标准滴定储备溶液: 39.335 g/L, 称取质量为 39.335 0 g 的二乙基三胺五乙酸于 500 mL 烧杯中加水搅拌溶解, 溶解完全后分别移入 1 000 mL 容量瓶中, 加入水至刻度后, 摇匀备用; DTPA 标准滴定溶液: 0.393 4 g/L, 由 DTPA 标准滴定储

收稿日期: 2016-10-03

基金项目: 国家自然科学基金(51304074); 河南省高等学校重点科研项目(15A440014, 16A530006); 河南省高校基本科研业务探索性项目(NSFRF140112); 河南理工大学博士基金(B2014-009, B2014-012)

作者简介: 李望(1983-), 女, 博士, 讲师, 从事贵金属提取和检测方面研究; E-mail: zhuxiaobo01119@126.com

* 通讯联系人: 朱晓波(1985-), 男, 博士, 副教授, 从事湿法冶金方面研究; E-mail: zhuxiaobo01119@126.com

备溶液逐级稀释而成;三氧化二钪标准储备溶液: 10.000 g/L,称取 10.000 g 经焙烧后的光谱纯三氧化二钪于 500 mL 烧杯中,加入 700 mL 盐酸(1+1) 搅拌溶解,溶解充分后将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,加入水稀释至刻度;三氧化二钪标准溶液 1 和 2:1.000 0 g/L 和 100.0 mg/L,由三氧化二钪标准储备溶液逐级稀释而成。

实验用水均为蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 三氧化二钪标准溶液的标定

吸取 10 mL 三氧化二钪标准溶液 2 于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 水后将烧杯置于磁力搅拌器上搅拌,采用盐酸(1+1)和氨水(1+1)调节溶液 pH 值,经 pH 计测定溶液 pH 值为 1.6~6.0 时,停止搅拌并将溶液倒入 500 mL 锥形瓶中。然后加入 5 滴二甲酚橙指示剂,用待标定的 DTPA 标准滴定溶液滴定至由酒红色变为亮黄色为滴定终点,记录 DTPA 标准滴定溶液消耗的体积 V_1 ,此时 1 mL DTPA 标准滴定溶液相当于三氧化二钪的质量为 T (mg/L)。

$$T = \rho_1 \times 10 / V_1 \quad (1)$$

式中: ρ_1 为三氧化二钪标准溶液 2 中的三氧化二钪的质量浓度,mg/L; V_1 为消耗的 DTPA 标准滴定溶液的体积,mL。

1.2.2 赤泥酸浸液中三氧化二钪的测定

吸取 10 mL 待测赤泥酸浸液于 500 mL 烧杯中,加入氨水(1+1)调节赤泥酸浸液 pH 值至 3.0~3.5 并搅拌 20 min,过滤去除沉淀物。将滤液倒入 500 mL 锥形瓶中,再用盐酸和氨水调节溶液 pH 值为 1.6~6.0,加入 5 滴二甲酚橙指示剂,采用 DTPA 标准滴定溶液对其进行滴定检测,滴定至由酒红色变为亮黄色为滴定终点,记录消耗 DTPA 标准滴定溶液的体积 V_2 。

根据公式计算出赤泥酸浸液中三氧化二钪的质量浓度 ρ (mg/L)。

$$\rho = T \times V_2 / 10 \quad (2)$$

式中: V_2 为消耗的 DTPA 标准滴定溶液的体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 滴定 pH 值

络合滴定法对滴定体系 pH 值有严格的要求,因此,选取三氧化二钪标准溶液 2 为试验对象,考察了滴定体系 pH 值对测定结果的影响。结果表

明,体系 pH 值低于 1.6 时,加入指示剂,溶液颜色直接呈滴定终点状态;体系 pH 值在 1.6~6.0 范围内,滴定终点颜色变化明显,三氧化二钪的测定回收率在 99.5%~101.5% 范围内;当体系 pH 值大于 6.0 时,溶液颜色一直呈黄色,滴定终点不明显。因此,选取合适的滴定体系 pH 值范围为 1.6~6.0。

2.2 滴定温度

赤泥酸浸提钪过程需要在高温条件下进行,再通过固液分离可获得赤泥酸浸液,此时酸浸液的温度一般在 50 °C 左右,因此考察了滴定温度对测定结果的影响。分别移取 5 份 10 mL 的氧化二钪标准溶液 2 于 100 mL 烧杯中,在恒温加热搅拌器上分别将 5 份溶液调节温度至 20、30、40、50 和 60 °C,以下操作过程按照实验方法进行。结果表明,三氧化二钪的质量浓度在 99.5~100.5 mg/L 范围内,相对误差小于 0.5%,这说明测定结果在试验范围内不受温度的影响。因此,实验选用的滴定温度为 20~60 °C。

2.3 放置时间

采用实验方法进行批量分析检测时,通常将大批量待测液按照实验方法操作至添加完二甲酚橙指示剂,然后再分别逐一用 EDPA 标准滴定溶液进行滴定检测,这样会导致最后待检测的样品放置时间较长,因此考察了放置时间对测定结果的影响。分别移取 5 份 10 mL 的三氧化二钪标准溶液 2 于 100 mL 烧杯中,以下操作按照实验方法进行至滴加二甲酚橙指示剂,然后分别将 5 份溶液按照立即滴定,放置 5、10、15 和 20 min 后进行滴定的方法进行操作。结果表明,这 5 份溶液的测定结果在 99.7~100.3 mg/L 范围内,相对误差小于 0.3%。这说明在试验范围内,放置时间对测定结果没有影响。

2.4 DTPA 标准滴定溶液的质量浓度

赤泥酸浸提钪工艺一般是赤泥在硫酸浓度(体积分数,下同)低于 25%,浸出温度小于 100 °C,浸出时间小于 90 min 的条件下进行的。硫酸浓度是影响钪浸出率的关键因素^[3-4],为了使检测对象具有代表性和普遍性,实验选取了 6 种赤泥酸浸液做为检测对象,其分别是赤泥经 2%、5%、10%、15%、20% 和 25% 的硫酸在 80 °C 条件下浸出 60 min 所得。将这 6 个赤泥酸浸液用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)检测^[7]可知,赤泥酸浸液中三氧化二钪的质量浓度范围为 33.4~178.9 mg/L,

同时 ICP-AES 对比检测分析赤泥和赤泥酸浸渣中的三氧化二钪含量^[7], 经计算得出, 采用 2%~25% 硫酸浸出赤泥时, 三氧化二钪的浸出率可由 10% 升高至 98%。这说明不同采用浓度硫酸浸取所得赤泥酸浸液中三氧化二钪的质量浓度均远小于 500 mg/L。

综上所述, 分别选取三氧化二钪质量浓度为

20、50、100 和 500 mg/L 的 4 种标准溶液为试验对象, 以 0.393 4 g/L 的 DTPA 标准滴定溶液为滴定剂进行了滴定试验, 结果见表 1。由表 1 可知, 三氧化二钪测定值与理论值之间的相对误差均不大于 0.5%, 相对标准偏差均小于 0.1%。因此实验采用质量浓度为 0.393 4 g/L 的 DTPA 标准滴定溶液进行滴定。

表 1 不同三氧化二钪含量时的分析结果

Table 1 Determination results of scandium oxide with different content

试验编号 Test No.	Sc ₂ O ₃ 的理论值 Theoretical value of Sc ₂ O ₃ /(mg/L)	滴定溶液 Titration solution	Sc ₂ O ₃ 的测定值 Found of Sc ₂ O ₃ / (mg/L)	相对误差 RE/%	相对标准偏差 RSD (n=5)/%
1	20	DTPA 标准滴定溶液	19.9	-0.5	0.08
2	50		50.1	+0.2	0.07
3	100		100.2	+0.2	0.05
4	500		499.5	-0.1	0.08

2.5 共存元素的影响

选取 2.4 中的 6 种赤泥酸浸液为样品代表, 采用 ICP-AES 对其中主要共存元素进行测定, 结果见表 2。

由表 2 可见: 采用不同浓度硫酸浸出所得的赤泥酸浸液杂质成分含量变化较大; 随着浸取试剂硫酸浓度的增高, 铁、铝、镁、钾和钠的质量浓度明显提高。

表 2 赤泥酸浸液元素分析

Table 2 Element analysis in acid leaching solution from red mud

样品名称 Sample name	$\rho(\text{Sc}_2\text{O}_3)$	$\rho(\text{Fe})$	$\rho(\text{Al})$	$\rho(\text{Mg})$	$\rho(\text{K})$	$\rho(\text{Na})$
2% 硫酸酸浸液	33.4	640.5	734.2	497.3	468.6	6587.6
5% 硫酸酸浸液	83.7	1 670.3	1 687.3	658.4	597.4	9 682.3
10% 硫酸酸浸液	156.4	3 006.7	8 698.7	831.2	742.5	21 982.1
15% 硫酸酸浸液	165.5	6 650.6	15 642.9	963.1	897.8	23 758.4
20% 硫酸酸浸液	172.2	7 658.2	21 725.6	1 121.5	1 038.4	24 384.5
25% 硫酸酸浸液	178.9	8 264.5	25 697.4	1 268.4	1 187.6	25 427.6

考察了赤泥酸浸液中这些共存元素对三氧化二钪测定的影响。取 10 mL 三氧化二钪标准溶液 2 于 100 mL 烧杯中, 分别加入表 2 中主要共存元素所对应的硫酸铁、硫酸铝、硫酸镁、硫酸钾和硫酸钠固体(分析纯), 待充分溶解后, 按照实验方法对三氧化二钪进行测定。结果表明, 控制相对误差不低于 $\pm 5\%$ 时, 上述共存元素相对于三氧化二钪的最大允许倍量分别如下所示: K^+ 、 Na^+ (200), Al^{3+} (90), Fe^{3+} (40), Mg^{2+} (30)。经过对表 2 中数据对比分析可知; 上述赤泥酸浸液中, Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 含量均没有超过最大允许量, 不影响测定; 对于 Fe^{3+} 和 Al^{3+} , 当浸取试剂硫酸浓度较大(如硫酸体积分数为 15%)时, 其含量会影响分析结果。因此实验采取预

先氨水搅拌, 使得 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 沉淀以消除这二者对测定的干扰, 获得的含钪滤液经 ICP-AES 检测^[7], 结果表明: 在 pH 值为 3.0~3.5 条件下进行氨水沉淀获得的滤液中 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和三氧化二钪的质量浓度几乎没有改变, 而 Fe^{3+} 质量浓度一般低于 100 mg/L, Al^{3+} 质量浓度一般低于 5 000 mg/L, 说明 Fe^{3+} 几乎沉淀完全, Al^{3+} 开始部分沉淀^[14-15], 此时 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 含量小于其最大允许倍量, 不影响实验方法中三氧化二钪的测定。

3 样品分析

按照实验方法测定 3 个赤泥硫酸浸出液, 同时采用 ICP-AES^[7] 进行方法对照试验, 结果见表 3。

表 3 赤泥硫酸浸出液中三氧化二钪的测定结果

Table 3 Determination results of scandium oxide in acid leaching solution from red mud

样品编号 Sample No.	本文方法 Proposed method		ICP-AES 测定值 Found by ICP-AES / (mg/L)
	测定值 Found / (mg/L)	相对标准偏差 RSD(n=5) / %	
1 #	156.4	0.11	156.5
2 #	83.7	0.09	83.6
3 #	33.4	0.13	33.3

参考文献:

[1] 徐璐,史光大,李元坤,等. 盐酸浸出拜耳法赤泥预富集钪的研究[J]. 有色金属:冶炼部分, 2015(1):54-56.
XU Lu, SHI Guang-da, LI Yuan-kun, et al. Study of scandium pre-enrichment from red mud leached by hydrochloric acid[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2015 (1):54-56.

[2] 孙道兴. 赤泥脱碱处理和有价金属钛钪提取的研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(10):49-52.
SUN Dao-xing. Dealkalization and reclaiming valuable Ti and Sc from red mud[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40 (10):49-52.

[3] 樊艳金,何航军,张建飞,等. 钛白废酸与赤泥联合提取氧化钪的工艺研究[J]. 有色金属:冶炼部分, 2015(5):55-57.
FAN Yan-jin, HE Hang-jun, ZHANG Jian-fei, et al. Study on technology of scandium oxide extraction from red mud and titanium white waste acid[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2015(5):55-57.

[4] 池丕华,赵孟珊,刘丹丹,等. 赤泥硫酸浸出液中钪的萃取试验研究[J]. 黄金, 2016, 37(2):56-58.
CHI Pi-hua, ZHAO Meng-shan, LIU Dan-dan, et al. Experimental study on extraction of scandium from the sulfuric acid leach solution of red mud[J]. Gold, 2016, 37(2):56-58.

[5] 刘吉波,余荣旻. 赤泥-钛白废酸浸出液中微量钪的检测[J]. 山东化工, 2014, 43(5):85-86, 90.
LIU Ji-bo, YU Rong-min. The Sc(III) detection on digestion solution of red mud and spent acid from titanium dioxide plant[J]. Shandong Chemical Industry, 2014, 43 (5): 85-86, 90.

[6] 李振君,刘晓利,周均. 镍冶炼渣冶金工艺浸液中钪的测定[J]. 黄金, 2016, 37(8):80-82.
LI Zhen-jun, LIU Xiao-li, ZHOU Jun. Determination of scandium of leaching solution from nickel smelting slag metallurgy process[J]. Gold, 2016, 37(8):80-82.

[7] 李帆,冯艳秋. ICP-AES法测定铝合金中钪元素的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(5):968-971.
LI Fan, FENG Yan-qiu. Determination of scandium in aluminum alloy by ICP-AES[J]. Spectroscopy and Spectral Anal-

ysis, 2003, 23(5):968-971.

[8] 余荣旻,杨涛,邓志军,等. 铬天青 S 光度法测定赤泥-钛白废水综合回收中的微量钪[J]. 冶金分析, 2015, 35(1):63-67.
YU Rong-min, YANG Tao, DENG Zhi-jun, et al. Determination of micro scandium in the comprehensive recovery of red mud-titanium dioxide wastewater by chromeazurol S spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(1):63-67.

[9] 段群章. 矿冶物料中钪的光度分析[J]. 湿法冶金, 1999(2):57-64.
DUAN Qun-zhang. Spectrophotometric determination of scandium in metallurgical materials[J]. Hydrometallurgy, 1999(2):57-64.

[10] 宋金如,曾峰. 对氯偶氮氯磷光度法测定矿石中的微量钪[J]. 岩矿测试, 1990, 8(2):129-131.
SONG Jin-ru, ZENG Feng. Spectrophotometric determination of micro amounts of Sc in ores with chlorophosphonazo-pC[J]. Rock and Mineral Analysis, 1990, 8 (2): 129-131.

[11] 欧阳振中,白珊,罗道成. 钙黄绿素荧光光度法测定粉煤灰中痕量钪[J]. 冶金分析, 2015, 35(6):53-56.
OUYANG Zhen-zhong, BAI Shan, LUO Dao-cheng. Determination of trace scandium in fly ash by calcein fluorescence spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35 (6):53-56.

[12] 刘荣丽,易师,范会涛. 镁钪合金中钪的测定研究[C]//全国有色金属理化检测学术报告会议论文集. 林芝:出版者不详, 2012:75-78.

[13] 陈玉莉,郭公毅,李愉. 络合滴定法测定钪的新方法[J]. 自然杂志, 1988(9):711-712.
CHEN Yu-li, GUO Gong-yi, LI Yu. A new method for the determination of scandium by complexometric titration[J]. Chinese Journal of Nature, 1988(9):711-712.

[14] 金梁云. 影响海绵铜中铜含量测定的因素[J]. 广东化工, 2014, 41(1):165-171.
JIN Liang-yun. Influencing factors of the content of copper in copper sponge measure[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(1):165-171.

[15] 刘述平,熊文良,冀成庆,等. 高铝铁含量的低浓度稀土

溶液利用[J]. 矿产综合利用, 2015(6):45-48.
LIU Shu-ping, XIONG Wen-liang, JI Cheng-qing. Study on the utilization of low concentration rare earth solution with

high aluminum and iron [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2015(6):45-48.

Determination of scandium oxide in acid leaching solution from red mud by diethylenetriaminepentaacetic acid titration

LI Wang^{1,2}, ZHU Xiao-bo^{*1,2}, TANG Sen¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. Collaborative Innovation Center of Coal Mine Safety of Henan Province, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: A method for the determination of scandium oxide of acid leaching solution from red mud with diethylenetriaminepentaacetic acid titration (DTPA) was put forward. To prepare sample solution, 10 mL of test solution was put into a beaker, which was then adjusted to pH 3.0-3.5 by ammonia and stirred for 20 min. After the removal of the sediments through solid-liquid separation, the filtrate was added into a 500 mL conical flask, and then the pH value was adjusted to 1.6-6.0 with hydrochloric acid or ammonia. The test solution was at last titrated by DTPA solution with five drops of xylenol orange as indicator. The titration end point was identified through wine red becoming bright yellow. The effect of pH value scandium oxide mass concentration, titration temperature, and storage time on the test results was investigated. The results showed that the proposed method could be applied to a wide scope of scandium oxide content at 20-500 mg/L. The suitable pH range was 1.6 to 6.0. The titration temperature of 20-60 °C and storage time of 20 min had no effect on the results. The results of coexisting elements interference showed that the interference of iron and aluminum in the sample could be eliminated by mixing the sample with ammonia before agitation and precipitation, while the other coexisting elements could not interfere with the determination. The measured results were consistent with those of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES), where the relative standard deviation RSD ($n=5$) was less than 0.2%.

Key words: scandium oxide; DTPA; rapid titration; acid leaching solution of red mud