稀土氧化锌中锌及稀土含量的连续测定法

李志澄
（河南轮胎厂·焦作　454003）

摘要　研究了稀土氧化锌中锌及稀土含量的连续测定方法。用抗坏血酸、磺基水杨酸及硫脲在微酸性介质中分别掩蔽铁、铝及铜离子；在 pH＝5.5 的六胺缓冲溶液中用 EDTA 标准滴定溶液滴定至二甲酚橙指示剂变色测定锌及稀土总量；继用氟化铵置换出与稀土元素络合的 EDTA，用锌标准溶液测得稀土含量。此方法具有原理可靠、操作简便、测定快速、结果准确等特点。

关键词　稀土氧化锌，EDTA 标准滴定溶液，置换，连续测定方法

稀土氧化锌是近年问世的新型活性助剂。投入市场以来它正逐步得到橡胶行业的认可，据称其活性优于普通氧化锌且成本较低。该助剂是锌与稀土化合物的复合材料，其具体组成情况（包括化合物的实际存在形式、含量及复合形式）未见披露，对稀土元素含量的测定也是一个新课题。为此，笔者对此助剂进行了研究，设计了测定主要成分（锌及稀土氧化物）含量的一种快速简便的络合滴定分析方法。这种方法可为该产品质量的监测提供方便。

1　实验

1.1　方法提要及原理

用抗坏血酸、磺基水杨酸及硫脲在微酸性介质中分别掩蔽铁、铝及铜离子；在 pH＝5.5 的六胺缓冲溶液中，用 EDTA（乙二胺四乙酸二钠）标准滴定溶液滴定至二甲酚橙指示剂变色，以测定锌及稀土总量；继用氟化铵置换出与稀土元素络合的 EDTA，用锌标准溶液测得稀土含量。

1.2　试剂及溶液的配制

备用分析纯以上试剂、蒸馏水或同等纯度的水。

试剂及溶液的配制：①抗坏血酸；②磺基水杨酸；③硫脲；④氟化铵；⑤盐酸；⑥盐酸溶液（1＋5，$V+V$ 及 1＋1，$V+V$）；⑦氨水溶液（1＋1，$V+V$）；⑧二甲酚橙指示液（$\rho=2g\cdot L^{-1}$）；⑨六胺缓冲溶液（pH＝5.5，称取 100g 六亚甲基四胺溶于适量水，加 20mL 盐酸，稀释至 500mL，必要时过滤后备用）。

1.3　标准滴定溶液的配制及标定

①锌标准滴定溶液（$C_{Zn^{2+}}=0.02500mol\cdot L^{-1}$）。称取 2.0345g（精确至 0.1mg）经 900℃高温灼烧过的基准氧化锌，加 10mL 盐酸溶液（1＋1，$V+V$），加热溶解后移入 1000mL 容量瓶中，定容至刻度。②EDTA 标准滴定溶液（$C_{EDTA}=0.025mol\cdot L^{-1}$）。配制：称取约 9.5g 乙二胺四乙酸二钠溶于适量热水，移入 1000mL 容量瓶中，定容量刻度。

标定：准确吸取 25mL 锌标准滴定溶液于锥形瓶中，滴加氨水溶液至白色浑浊出现，滴加盐酸溶液（1＋5，$V+V$）至浑浊恰好消失并过量 2 滴。加 10mL 六胺缓冲溶液及 2 滴二甲酚橙指示液，用上述 EDTA 标准滴定溶液滴定至黄色，用下式计算浓度（$mol\cdot L^{-1}$）。

$$C=\frac{0.02500\times 25.00}{V}$$

式中　C—EDTA 的浓度，$mol\cdot L^{-1}$；

V—EDTA 的用量，mL。

1.4　测定步骤

1.4.1　试液制备

称取约 1g 试样（精确至 0.1mg）于

100mL 烧杯中，加 15mL 盐酸(1+1，$V+V$)及适量水，加热溶解后过滤于 250mL 容量瓶中，定容至刻度备用。

1.4.2 锌及稀土总量的测定

准确吸取 25mL 试液于 250mL 锥形瓶中，滴加氨水溶液至白色浑浊出现，滴加盐酸溶液(1+5，$V+V$)至浑浊恰好消失并过量 2 滴。依次称取并加入 0.2g 抗坏血酸，0.2g 磺基水杨酸及 0.2g 硫脲(每加入一种固体试剂摇溶后再加第二种试剂)。加 15mL 六胺缓冲溶液及 2 滴二甲酚橙指示液，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至黄色。

1.4.3 稀土含量的测定

继 1.4.2 在滴完总量的锥形瓶中加入 1g 氟化铵，摇动至全溶稍停放，用锌标准滴定溶液滴定至紫红色。

1.4.4 分析结果的表示及计算

锌及稀土含量分别以氧化锌及氧化镧的质量百分含量表示，并按下式计算。

$$ZnO(\%) = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2 \times 0.08138 \times 10)}{m} \times 100$$

$$La_2O_3(\%) = \frac{C_2V_2 \times 0.1629 \times 10}{m} \times 100$$

式中 C_1——EDTA 标准滴定溶液实际浓度，$mol \cdot L^{-1}$；

V_1——EDTA 标准滴定溶液消耗体积，mL；

C_2——锌标准滴定溶液实际浓度，$mol \cdot L^{-1}$；

V_2——锌标准滴定溶液消耗体积，mL；

m——试样质量，g；

0.08138——与 1.00mL 浓度为 1.000$mol \cdot L^{-1}$ 的 EDTA 标准滴定溶液相当的氧化锌的质量，g；

0.1629——与 1.00mL 浓度为 1.000$mol \cdot L^{-1}$ 的锌标准滴定溶液相当的氧化镧的质量，g；

10——体积换算系数。

1.4.5 注释事项

(1)除按 1.4.1 制备试液外，也可采用下述方法制备试液：在坩埚中称取试样，于 800℃以上温度下灼烧后用盐酸溶解，不必过滤移入 250mL 容量瓶中，定容至刻度备用。

(2)由于本方法是连续滴定，必须严格掌握两次滴定的终点，否则两个测定结果相互影响。

(3)用锌标准滴定溶液滴定至终点，停放后紫红色渐褪属正常现象，一般以滴至明显的紫红色且 30s 不褪色为准。为改善终点色泽的稳定性，可用铅标准滴定溶液替代，因为铅与 EDTA 络合稳定常数大于锌。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的选择

锌含量可用 EDTA 直接滴定法测定。常用 pH=5—6 六胺缓冲溶液、二甲酚橙指示剂及 pH=10 的氨缓冲溶液、铬黑 T 指示剂两个络合体系。

据文献[1]介绍，从镧到镥稀土元素的 EDTA 螯合物的稳定常数逐渐增大($\lg K_{LaY}=15.5$，$\lg K_{LuY}=19.8$)，其差异不足以分别滴定，但稀土总量则可在 pH=5—10 的缓冲溶液中滴定。可在微酸性介质中用 EDTA 直接滴定法测定稀土含量，指示剂选用二甲酚橙及铀试剂为好；也可用回滴法测定，即 pH=4—10 的缓冲溶液、PAN 指示剂用铜标准溶液回滴，以及 pH=10 的氨缓冲溶液、铬黑 T 指示剂用镁标准溶液回滴；也可用置换滴定法测定，利用氟离子置换络合稀土的 EDTA，即可在有铁及过渡元素存在下滴定稀土，这样就省却了分离手续。方法是加入过量的 EDTA，络合溶液中的所有阳离子，在 pH=5.5 的六胺缓冲溶液中以铅或锌溶液回滴，继而加入氟化铵用铅溶液滴定释放的

EDTA 而得稀土总量。

锌及镧在微酸性介质中的表观稳定常数见表 1，两者的 $\lg K_{M'Y'}$ 接近且都大于 8，可共同准确滴定。

表 1　M-EDTA 螯合物的表观稳定常数(对数值)

M	pH=5	pH=6
锌	9.9	11.7
镧	8.8	10.6

综上所述，可选择 pH=5.5 的六胺缓冲溶液以二甲酚橙指示终点，锌与稀土被 EDTA 共同滴定求得总量，继用氟化铵置换释放出络合稀土的 EDTA，以锌或铅标准溶液滴定求得稀土含量。试验表明，在不分离的情况下采用上述连续滴定法测定锌与稀土含量的方案在理论和实践上都是可行的。

有人建议用过量的氨水沉淀分离法分离锌与稀土(稀土形成氢氧化物沉淀，锌形成锌氨络离子进入滤液)，然后滴定滤液中的锌。此方法在理论上是成立的，但在实际操作中由于无定形沉淀有吸附作用，预期的分离目的很难达到，且手续繁琐，故未予采纳。

使用二甲酚橙时，务必考虑解除溶液中共存的少量铁、铝、铜、钴与镍离子对指示剂的封闭，此方法对前 3 种元素分别采用抗坏血酸、磺基水杨酸及硫脲掩蔽，而钴与镍在试样中存在的可能性极小，可不予考虑。

2.2　氟化铵用量的选择

氟化铵是置换滴定法的关键试剂，其用量直接关系到稀土含量测定结果的准确性，继而影响锌含量的准确结果(见 1.4.4)。稀土元素以镧为代表，置换及滴定反应如下：

$$LaY^- + 3F^- = LaF_3\downarrow + Y^{4-}$$

$$Zn^{2+} + Y^{4-} = ZnY^{2-}$$

表 2 列举了氟化铵变量时稀土含量(以氧化镧计)的测定结果及终点情况。试验表明，氟化铵用量在 0.5g 以上时，结果基本一致但终点颜色稳定性差异颇大；氟化铵用量小于 1g 时，终点不易确定、重现性差、色泽易褪。从方法的可操作性出发，选用 1g 为宜。

表 2　不同氟化铵用量对比试验结果

项　目	氟化铵用量·g			
	0.5	0.8	1.0	1.2
氧化镧测定值·%	17.80	17.76	17.84	17.78
终点情况	褪色快	褪色较快	褪色慢	褪色慢

2.3　方法的精密度及实测结果

选用两个样品。氧化锌及氧化镧多次测定结果及精密度见表 3 和 4。试验表明，此方法测定结果良好，适用于工业分析。

表 3　氧化锌含量测定值及精密度　%

样品编号	6 次平行测定值			平均值	标准偏差	变异系数
1#	47.56	47.54	47.54	47.53	0.025	0.052
	47.53	47.51	47.49			
2#	29.0	28.98	28.97	28.94	0.047	0.16
	28.94	28.90	28.88			

表 4　氧化镧含量测定值及精密度　%

样品编号	6 次平行测定值			平均值	标准偏差	变异系数
1#	17.87	17.87	17.81	17.82	0.041	0.23
	17.81	17.79	17.77			
2#	14.84	14.83	14.82	14.77	0.066	0.45
	14.72	14.71	14.70			

3 结论

稀土氧化锌中锌及稀土含量的连续测定法建立在可靠的试验原理基础上，采用快速简便的分析步骤，成功地解决了在多种元素共存条件下毋需分离、一次取样连续测定的问题。试验证明，此方法适合于稀土氧化锌主要成分的工业分析及内在质量的有效监测。

参考文献

1 陈永兆. 络合滴定. 北京：科学出版社，1986：243—245

收稿日期 1996-01-22

Continuous Determination of Zinc and Rare-earth Amounts in Rare-earth Zinc Oxide

Li Zhicheng

(Henan Tyre Factory 454003)

Abstract The continuous determination of zinc amd rare-earth amounts in rare-earth zinc oxide was investigated. The iron, aluminium and copper ions were respectively screened by ascorbic acid, sulfosalicylic acid and thiourea in an acidulous medium; the total amounts of zinc and rare-earth were determined by titrating with EDTA titrant in hexamine buffer solution with 5.5pH till the xylenol orange indicator discolored; then EDTA in the rare-earth complex was replaced with ammonia fluoride, and the amount of rare-earth was determined with the standard zinc solution. The method featured reliable principle, simple operation, fast determination and accurate results.

Keywords rare-earth zinc oxide, EDTA titrant replacement, continuous determination

河北省科学院激光研究所

塑料螺旋管的最新设备和技术

塑料螺旋管是橡胶抽吸管的替代产品，造价低、寿命长、用途广，受到橡胶塑料生产厂家的青睐

我研究所参考国外设备，研制成功 WSL-C 型无带塑料螺旋管生产线。可生产 Φ51mm(2 英寸)以上各口径塑料螺旋管，质量达到国外同类产品的要求。每班产 Φ76mm(3 英寸)管 450m 以上，造价仅为进口设备的 1/10。我研究所提供设备、配方、技术秘诀、人员培训、试车等全面服务，有可行性报告备索参考。

另外，我所求购高速搅拌机一台。

地 址 石家庄友谊南大街 22 号 **邮 编** 050081

联系人 刘风景 **电 话** 0311-3026249