

十三种金属离子浮选行为的研究

吴绍祖 方文焕

(应用化学系)

摘要 本文研究了十三种金属离子在硫氰酸盐-氯化十六烷基吡啶(CPC)体系中的浮选行为。它是基于金属离子与硫氰酸盐(SCN^-)生成络阴离子后,再与阳离子表面活性剂CPC形成离子缔合物而进行浮选。在各自适宜的酸度下, Fe^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Au^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的浮选率为92—100%,而 Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浮选率低于20%或几乎不被浮选。浮选富集倍数较大、灵敏度高、选择性好,用于海水中微量铜和铁的测定,方法简便,结果满意。

关键词 硫氰酸盐, 氯化十六烷基吡啶, 离子泡沫浮选, 原子吸收光谱法

0 前言

离子泡沫浮选已有较多研究^[1-5],但金属离子-氯化十六烷基吡啶-硫氰酸盐体系中金属离子的浮选尚未见报道。离子泡沫浮选是基于在一定条件下,将水溶液中的待测金属离子 Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} 等与络合剂 SCN^- 形成络阴离子,再与带相反电荷的表面活性剂CPC生成离子缔合物,通入氮气等进行泡沫浮选,使离子缔合物漂浮起来附着于泡沫层而被富集分离。收集泡沫层后,经过稀释或溶剂溶解等处理后即可进行测定。CPC既是缔合剂又是浮选剂。实验表明在金属离子与 SCN^- 形成络阴离子时采用CPC作为离子缔合剂和浮选剂,则浮选分离富集效果最好,而用阳离子表面活性剂氯化十四烷基二甲基苄基铵(ZEPH)浮选效果差,但文[3]曾用ZEPH定量浮选 U^{4+} (或 Th^{4+} , Zr^{4+})-偶氮胂Ⅲ络阴离子,可见不同络阴离子需采用不同的缔合剂和浮选剂。

浮选目的在于富集分离以提高测定的灵敏度和选择性。本工作是把待测金属离子通过离子泡沫浮选富集分离后的浮选物溶于某溶剂用原子吸收法测定。由于原子吸收法本身也具有高灵敏度和高选择性。这样其灵敏度、选择性又进一步提高。因此富集的倍数就是本测定方法灵敏度提高的倍数,一般其富集倍数可高达数百倍(取决于取样量和浮选物溶解时溶剂体积)。例如若取样量为500ml,浮选物溶于5ml溶剂中进行测定,则富集倍数为100。而分

离能提高其选择性, 那些不与 SCN^- 生成络阴离子的金属离子均被分离开来。再加上原子吸收法本身的选择性就比较高, 这样待测金属离子经浮选分离后, 选择性就更高了。所以, 浮选-原子吸收法具有提高灵敏度和选择性两大特色。实验表明金属离子在不同体系或同一体系不同酸度等条件下其浮选行为也不一样, 具有显著不同的选择性。为满足多种不同分析样品的分离、测定的需要, 研究了金属离子在硫氰酸盐-CPC体系中的浮选行为, 其最佳的工作条件。所拟定的方法可直接用于海水中微量铜和铁的测定, 且设备简单, 操作简便、快速、灵敏度高, 选择性好, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器设备与试剂

310原子吸收分光光度计, pHs-2型酸度计, 磁力搅拌器。

浮选槽: 3号玻璃漏斗, 直径 $\phi 66.0\text{mm}$, 长度视取样量而定, 若试样量大于 100ml 时, 需粘接玻璃管($\phi 66.0\text{mm}$)。浮选装量及其流程如图1所示。

氯化十六烷基吡啶(CPC)水溶液 $1.00 \times 10^{-2}\text{mol/L}$; 金属离子标准溶液: 用纯金属或AR以上的化学试剂按常规方法配制; 0.50mol/L 硫氰酸钾水溶液; 酒精水溶液: $25\mu\text{l}$ 无水乙醇/ ml 水。

1.2 实验方法

取含有一定量金属离子的工作溶液 50ml (浓度为 $2.0-8.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$)于 100ml 烧杯中。加入 1.7ml 0.50mol/L KSCN溶液, 混合均匀, 调节pH值(各种金属离子浮选的最佳pH值不同, 图2); 加入 0.70ml $1.00 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ CPC(在 50ml 中溶液中其浓度为 $1.4 \times 10^{-4}\text{mol/L}$)。在常温常压下搅拌 4min , 加入 2.0ml $25\mu\text{l}$ 无水乙醇/ ml 水的酒精溶液(其浓度为 $50\mu\text{l}/50\text{ml}$ 水)。然后, 在浮选槽中通氮气, (气流为 $80-100\text{ml/min}$)进行离子泡沫浮选 5min , 收集浮选物(泡沫层), 用含有 20% 酒精和 0.2mol/L 盐酸的水溶液 5.00ml 消泡溶解, 再用原子吸收法(AAS)进行光度测定。浮余液(浮选后剩下的溶液)也在同一条件下用AAS法测定其吸光度。实验结果表明两者测定后计算出浮选率基本一致。本实验用原子吸收法测定, 也可以用分光光度法进行光度测定。

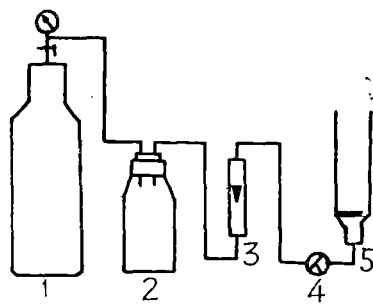


图1 泡沫浮选装置
1——氮气钢瓶; 2——缓冲瓶; 3——转子流量计; 4——三通阀; 5——泡沫浮选槽

2 结果与讨论

2.1 实验条件

2.1.1 氮气流速对浮选的影响 表1实验结果表明氮气流速控制在 $65-100\text{ml/min}$ 最好。

测Cu时的缓冲溶液pH=的配制: 于 50ml $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl溶液中加入 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl溶液 26.3ml , 用蒸馏水稀释至 200ml 。

转子流量用皂沫流量计进行校正。

表1 N_2 流速(ml/min)对 Cu^{2+} 和 Ag 浮选率(%)的影响

N_2	27	65	100	130	150	210
Cu^{2+}	57.9	93.8	95.2	63.1	38.4	28.2
Ag^+	85.0	97.3	9.89	87.0	75.0	60.2

2.1.2 KSCN用量的影响 表2结果表明,金属离子浓度为 $2.0-8.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 时, KSCN浓度在 $1.0-2.5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 可得到满意的浮选率,一般KSCN与金属离子的浓度比应在 4×10^2 以上即可。

表2 KSCN用量(CL/KL)对金属离子浮选率(%)的影响

KSCN	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.70	2.00	2.50	3.00
Cu^{2+}	46.7	77.0	95.0	94.5	94.5	95.0	94.5	95.0	94.2
Ag^+	93.6	94.2	95.0	96.0	93.3	93.0	93.6	98.0	92.0
Fe^{3+}	50.0	62.1	71.3	80.0	88.2	95.5	95.0	93.0	87.3
Au^{3+}	81.0	89.6	93.3	93.8	94.0	94.5	93.8	94.0	92.5

2.1.3 氯化十六烷基吡啶(CPC)用量 表3结果说明CPC在 $1.3-1.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 范围内均可获得满意的浮选率,还表明表面活性剂CPC的过量太多降低浮选率,且CPC与 SCN^- 会生成沉淀。

表3 CPC用量(mmol/10L)对 Cu^{2+} 和 Ag^+ 浮选率(%)的影响

CPC	0.8	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	2.0
Cu^{2+}	73.9	82.5	93.6	94.6	94.8	87.7	82.0
Ag^+	85.0	94.2	98.0	98.5	99.2	96.1	90.2

2.1.4 酒精用量 表4的实验表明加入少量乙醇作为气泡粉碎剂有助于浮选率的提高,加入 $50 \mu\text{l}/50\text{ml}$ 的无水乙醇可获得满意的浮选率。

表4 酒精用量(2dL/L)对 Cu^{2+} 和 Ag^+ 浮选率(%)的影响

无水乙醇	0	25	50	75	100
Cu^{2+}	85.0	92.9	94.6	95.0	94.6
Ag^+	86.0	94.2	98.0	93.2	99.0

2.1.5 反应时间 表5结果表明在常温常压下离子缔合反应进行很迅速。磁力搅拌3min内其离子缔合反应就趋于平衡,表现出较高的浮选率。

表5 搅拌时间(min)对金属离子浮选率(%)的影响

搅拌时间	1	3	5	8
Au^{3+}	92.7	93.8	93.5	94.0
Ag^+	96.3	97.5	97.8	97.7
Fe^{3+}	93.2	97.2	97.0	97.3
Cu^{2+}	94.0	94.5	95.0	94.2

表6可知浮选进行得十分迅速,浮选5min就达到浮选平衡,且可获得满意的浮选率。

表6 浮选时间(min)对金属离子浮选率(%)的影响

浮选时间	1	3	5	8
Au^{3+}	92.3	93.6	94.0	93.8
Ag^+	96.3	97.6	98.2	97.8
Fe^{3+}	95.2	96.4	96.4	96.8
Cu^{2+}	93.5	94.0	94.5	94.2

2.2 硫氰酸盐-氯化十六烷基吡啶体系中金属离子的浮选行为

以浮选率随溶液pH值的关系来描述金属离子在硫氰酸盐-氯化十六烷基吡啶体系中呈现出的浮选行为。实验结果见图2。图2表明不同的金属离子,在该体系中其最佳的溶液pH值是大不一样的,其中 Ag^+ 为3.0—11, Fe^{3+} 为5.0—9.8, 而 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 只有在pH9.5—11范围才可完全浮选,其pH值当 Au^{3+} 在0.32—0.49, Cu^{2+} 在1.56—1.68, Bi在2.7—5.9时各出现一个平台,且其浮选率均在90%以上; Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 在0.50—3.3范围内其浮选率低于20%; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在0.50—6.2范围不被浮选,可能是由于它们不与 SCN^- 形成络阴离子,故不与CPC生成离子缔合物的缘故。从而显见,各种金属离子在该体系中具有不同的浮选行为,即表现出不同的选择性且受溶液的酸度影响颇大,一般其浮选率在90%以上者可作为定量测定。

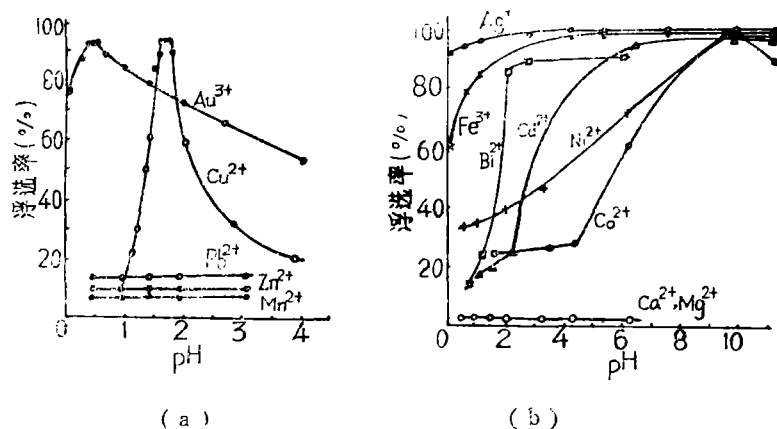


图2 硫氰酸盐-氯化十六烷基吡啶体系中金属离子的浮选行为

2.3 共存离子的影响

表7的结果表明共存离子对 Fe^{3+} 的浮选无多大影响。此允许量非最大极限

在测定20 μg /50ml铜时(允许误差 $\leq \pm 5\%$), Na^+ (20, mg单位, 下同) Mg^{2+} (1.0), Ca^{2+} (1.0), Mn^{2+} (1.0), Al^{3+} (1.0), Fe^{3+} (1.0), Pb^{2+} (0.50), K^+ (40), Co^{2+} (0.40), Ni^{2+} (0.40), Cd^{2+} (0.40), Zn^{2+} (0.40), Cl^- (30), NO_3^- (2.5), SO_4^{2-} (1.0), SiO_3^{2-} (0.50), PO_4^{3-} (0.5)均不干扰铜的测定。

表7 共存离子对铁浮选的影响 (50 μg Fe^{3+})

共存离子及其加入量 (mg)	浮选率 (%)	共存离子及其加入量 (mg)	浮选率 (%)
0	95.0	Ca^{2+} [$\text{Ca}(\text{Na}_3)_2$] 0.40	96.0
S(VI)^+ [Na_2SO_4] 0.20	94.2	Mg^{2+} [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$] 1.0	93.5
Mn^{2+} [$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$] 1.0	94.2	Na^+ [NaCl] 12.5	94.8
Al^{3+} [AlCl_3] 0.60	94.5	P(V)^+ [NaPO_4] 0.20	96.0
Si(IV)^+ [Na_2DiO_3] 0.10	93.8	Cu^{2+} [CuCl_2] 0.20	94.3
K^+ [KCl] 0.40	94.0	Pb^{2+} [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] 0.050	94.1
Zn^{2+} [ZnCl_2] 0.20	95.5	Co^{2+} [CoCl_2] 0.40	93.8
Cd^{2+} [CdCl_2] 0.40	94.2		

2.4 应用

海水样品分析的分析步骤: 取经过过滤的海水50ml于100ml烧杯中, 加入1.7ml50mol/L KSCN溶液, 混匀, 调节pH6.0, 加入0.70ml 1.0×10^{-2} mol/L CPC 溶液, 置于磁力搅拌器上搅拌4min, 加入2ml乙醇水溶液 (每ml含25 μl 无水乙醇即 25 $\mu\text{l}/\text{ml}$), 然后倒入浮选槽通 N_2 (流速80ml/min) 进行离子泡沫浮选 5min, 用刮铲收集泡沫层泡沫层收集后溶于 5.0ml 含 20% 无水乙醇和0.2mol/L盐酸的水溶液中, 按表8 测量条件测定铁的吸光度, 由标准曲线求得铁含量。结果见表9。标准溶液与分析样品同样处理制作标准曲线。

取海水100ml, 调节pH值至1.6加入KCl+HCl缓冲液, 5ml其它步骤同测铁步骤进行测铜的吸光度, 结果列于表9中。海水中铜和铁的测定结果与溶剂浮选法相接近。

取样量多少取决于样品中待测金属离子的含量和浮选槽的大小。取样量大富集倍数大 (对同一体积的浮选物溶剂而言)。如本文测铜时取100ml海水, 经浮选后其浮选物溶于5.0ml溶解液中, 则富集倍数为20。

表8 Cu和Fe的原子吸光度测定条件

元素	波长 (\AA)	灯电流 (mA)	测量高度 (mm)	乙炔流量 (L/min)	空气流量 (L/min)	单色器 通带宽度(\AA)	增益	负高压 (V)
Cu	3247	12	4.0	0.80	6.0	1.3	1:1	400
Fe	2483	12	4.0	0.80	6.0	1.3	1:1	600

表9 海水分析结果

元素	加入量 (μg)	本法测得 量(μg)	变异系数 (%)	测定 次数	回收率 (%)	溶剂浮选法测值* (μg)
Cu	0	1.2	4.5	8	96	1.20
	1.00	2.1 Q		6		
Fe	0	13.5	3.6	8	98	14.2
	13.5	26.5		6		

*另文发表。

参 考 文 献

- [1] 野田享はガ, 分析化学(日), 25, (1976), 277.
[2] 邓华陵、胡之得, 混酸体系中31种金属离子的浮选行为, 分析化学, 162(1988), 106.
[3] [日] 水池敦(李记欣译), 无机痕量分析的富集技术, 中国环境科学出版社, (1986), 112.
[4] 徐其亨、刘绍璞, 浮选吸光光度法, 理化检验, 20, 4(1984), 48.
[5] 朱锡海, 泡沫分离技术, 分析化学, 8, 3(1980), 280.

A Study on the Ion Floataion Behaviour of 13 Metallic Ions in Thiocyanate-CPC System

Wu Shaozu Fang Wenhuan

(*Department of Applied Chemictry*)

Abstract authors studied the ion floatation behaviour of thirteen metallic ions in thiocyanate-CPC system, of which CPC being the cationic surfactant cetypyridinium chloride. At the pH suitable to each ion, Fe^{3+} , Ag^{+} , Cu^{2+} , Au^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} were floated separately from the solution with the yield of 92-100%, while Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} were floated with the yield below 20% or almost nothing can be floated. The determination was carried out by atomic absorption spectrophotometry. This method has been applied sucessfully to the determination of trace Cu and Fe in the sea water.

Key words thiocyanate, cetyl pridinium chloride (CPC), ion flotation, atomic absorption spectrophotometry (AAS)