

三元离子缔合物浮选-原子吸收法的研究

金属离子·SCN⁻·RB 体系

方文焕 吴绍祖

(应用化学系)

摘要 本文研究了一种高灵敏度、高选择性连续测定 ppb 级 Au、Ag、Cu、Fe、Bi 的新分析方法, 在 pH 0.5—1.5 范围内金属离子与 KSCN 及 RB 形成三元离子缔合物, 用甲苯进行萃取浮选, 用 DMF 溶解并用火焰原子吸收法测定。本文详细研究了其浮选条件、浮选行为及分析特性。富集倍数高达 200 倍, 已用于环境监测和化探样品的测定。

关键词 萃取浮选, 火焰原子吸收, 硫氰化钾, 罗丹明 B

0 前言

以 ppb 和 ppt 级存在的痕量元素, 其浓度常常在现行测定技术的相对检测限以下, 用现有高灵敏度和高选择性的测定方法(如原子吸收光谱法等)无济于事, 往往需采用某一分离富集手段才能满足要求。浮选技术是无机元素痕量分析中一种新的富集分离技术^[1,2], 它与原子吸收光谱测定相结合具有灵敏度高、选择性好的特点, 而且设备简单、操作简便快速。本文在作者前一段工作^[3-7]的基础上提出了一种新的浮选体系与原子吸收光谱测定相结合的新的分析方法。我们研究了金属离子的浮选条件、浮选行为及分析特性。在 pH 0.5—1.5 范围内, Au³⁺、Ag⁺、Cu²⁺、Fe³⁺、Bi³⁺、Co²⁺、Zn²⁺ 的浮选率达 98% 以上, 富集倍数高达 200 倍, 使测定灵敏度提高 200 倍, 已成功地用于测定水中 ppb 级的 Au、Ag、Cu、Fe、Bi 和化探样品中 Au、Ag、Cu、Bi 的测定。海水中 ppb 级的 Ag、Cu 的测定, 其变动系数 CV 为 2.4—1.8%, 回收率为 98—101%。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

* 本文 1990-07-03 收到。

310原子吸收分光光度计,pHs-2酸度计.

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.KSCN 0.500mol/L水溶液;罗丹明B(RB) 5.00×10^{-3} mol/L水溶液;甲苯,N,N'-二甲基甲酰胺(DMF).

1.2 实验方法

(1) 金属离子的浮选步骤

取一定量的Au,Ag,Cu,Fe,Bi,……标准溶液于100ml烧杯中.加入15ml KSCN(0.500ml/L)溶液,调节水相酸度pH 0.5—1.5之间.转入125ml分液漏斗中,加入10ml RB(5.00×10^{-3} mol/L)溶液,用蒸馏水调节使水相总体积约为50ml,加入甲苯10ml,把分液漏斗振荡2min进行浮选,静置片刻后细心放出水相、甲苯相.待分液漏斗中残留甲苯挥发殆尽后用一定量有机溶剂(DMF)溶解附着在分液漏斗内壁的待测浮选物M-SCN-RB,并转入小烧杯中,待用原子吸收法测定.

(2) 原子吸收光谱法测定

M-SCN-RB浮选物的DMF溶液直接喷雾,按表1工作条件进行原子吸收光谱法测其吸光度,按标准曲线法计算含量.

表1 原子吸收光谱测定的工作条件

元素	分析线 (nm)	灯电流 (μ A)	测量高度 (mm)	乙炔流量 (L/min)	空气流量 (L/min)	单色器通道宽度 (\AA)	增益	负高压 (V)
Au	242.8	16	4.0	0.60	6.0	1.33	1:1	500
Ag	328.2	12	3.0	0.60	6.0	1.33	1:1	300
Cu	324.7	14	4.0	0.80	6.0	1.33	1:1	400
Fe	248.3	12	4.0	0.80	6.0	1.33	1:1	700
Bi	223.1	12	5.5	0.70	6.0	1.33	1:1	700

2 结果与讨论

2.1 实验条件

(1) KSCN 用量

在一定条件下把金属离子 Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , ……与 KSCN 形成配阴离子,然后再与阳离子碱性染料络合生成三元离子缔合物.实验结果表明 KSCN 最佳浓度分别为 Au, Ag, Cu ($1.0-20$) $\times 10^{-2}$ mol/L, Fe ($5.0-20$) $\times 10^{-2}$ mol/L, Bi ($10-20$) $\times 10^{-2}$ mol/L,把 KSCN 浓度控制在 $0.10-0.20$ mol/L 时可把上述五元素同时地完全浮选,其浮选率均在98%以上.

(2) RB 用量

三元离子缔合物中的抗衡离子 R(对二元配阴离子 M-SCN 而言,系指带相反电荷的阳离子)的选择原则是它既要与二元配阴离子缔合生成三元离子缔合物,又要使所组成的三元离子缔合物同具既不溶于水又不溶于有机浮选剂的双重特性.本文对三苯甲烷类和罗丹明类碱性染料逐一实验比较,实验表明罗丹明类与金属硫氰化钾配阴离子(M-SCN)生成的三元离子缔

合物稳定性好,一般不被惰性溶剂(如甲苯)所萃取,尤其是RB的三元离子缔合物更为理想,它与金属离子(Au³⁺, Ag⁺, ……)和SCN⁻生成的三元离子缔合物的溶解度和可萃性按下列次序增加: RB < R6G < R3B < BuRB, 其选择性大小次序是 BuRB > RB > R6G, 因此本文选用RB. RB最佳浓度分别为 Au, Ag (1.0-10) × 10⁻⁴ mol/L, Cu, Fe (6.0-10) × 10⁻⁴ mol/L, Bi (7.0-10) × 10⁻⁴ mol/L. 控制RB浓度 (7-10) × 10⁻⁴ mol/L时,可同时完全地浮选上述五元素,其浮选率均在98%以上.

(3) 酸度影响

水相 pH 值是控制离子缔合体系中各反应物浓度的重要因素,也是浮选率高低的重要因素之一. 以浮选率随 pH 值的变化来描述金属离子的浮选行为,实验结果如图1所示.

在 pH 值 0.50—1.5 范围内 Au³⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺,

Cs²⁺, Zn²⁺形成的三元离子缔合物 M-SCN-RB 完全被浮选,而 pH < 0.50时,因配位体质子化效应显著,SCN⁻ + H⁺ ⇌ HSCN, R + 2H⁺ ⇌ RH⁺ + H⁺ ⇌ RH₂⁺, 所以 SCN⁻ 及 RH⁺ 浓度下降(不足),导致缔合反应不完全,故浮选率低. 当 pH > 1.5时,由于有的金属离子发生水解作用,使金属离子浓度下降,导致浮选率下降. 在 pH 0.5—1.5时 Ni²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺不被浮选. 这是由于这些离子不与 SCN⁻形成配阴离子的缘故. 水相 pH 0.5—1.5为宜.

(4) 甲苯用量

经实验筛选用甲苯为浮选剂为宜,其用量影响见表2,显然甲苯最佳用量为5—10ml,

表2 甲苯用量的影响

甲苯用量 (ml)	浮选率, %				
	Au	Ag	Cu	Fe	Bi
2.0	100	101	98	90	91
5.0	103	99	100	95	98
10	96	99	97	100	102
20	90	90	97	97	79

若甲苯量太少因形成的两相界面数量不足,浮选率降低;甲苯用量过大则因部分三元离子缔合物溶于甲苯中,致使浮选率降低.

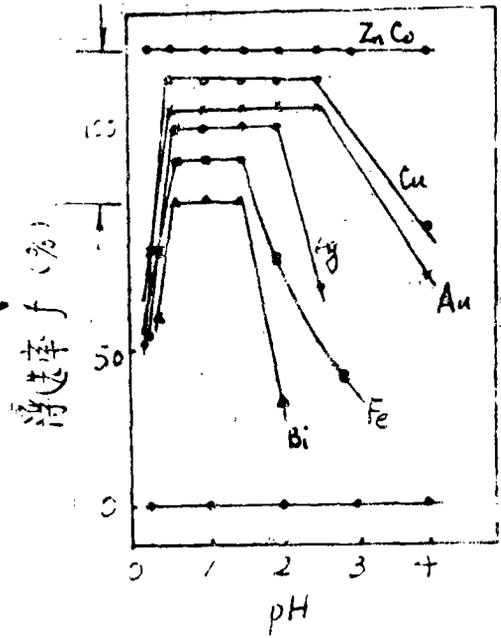


图1 M-SCN-RB 体系中12种金属离子的浮选行为

(5) 浮选振荡时间

采用与溶剂萃取相似的方式进行浮选操作. 金属离子的浮选率与振荡分液漏斗的时间的关系见表3, 振荡时间在1—4min 内可把 Au, Ag, Cu, Fe, Bi 完全浮选.

表3 振荡时间对浮选率的影响

振荡时间 (min)	浮选率%				
	Au	Ag	Cu	Fe	Bi
1	99	100	98	100	98
2	100	101	100	100	100
4	100	99	100	101	99

2.2 共存元素的影响

根据待测样品的实际情况, 对常见的可能存在的共存离子分别加入逐一考察其干扰影响, 实验结果见表4. 由表4可知 mg 级的共存离子对 μg 级的待测元素 (Au, Ag, Cu, Fe, Bi) 的测定无影响, 可见其选择性相当高, 这是由于共存离子不被浮选而被分离除去的缘故.

表4 共存离子的影响

共存离子及其加入量*		水相中待测金属离子测得量($\mu\text{g}/\text{ml}$)				
(mg/ml)		Au	Ag	Cu	Fe	Bi
0		10.0	1.00	2.00	2.00	20.0
Cl^-	20.0	10.1	1.01	2.02	2.03	20.0
Na^+	10.0	10.3	1.02	2.03	2.00	20.2
PO_4^{3-}	24.0	10.1	1.03	2.01	1.97	20.3
Al^{3+}	5.00	9.9	0.987	2.03	2.01	19.7
Fe^{3+}	5.00	10.0	1.02	2.03	—	20.1
Ca^{2+}	2.50	10.1	1.03	2.04	2.03	19.8
Mg^{2+}	2.50	9.9	0.987	2.01	2.04	20.3
K^+	1.00	10.0	0.997	2.02	2.03	19.8
Pb^{2+}	1.00	10.1	1.03	2.01	1.98	20.1
SO_4^{2-}	3.00	9.8	0.967	2.01	1.95	20.1
Zn^{2+}	1.00	9.9	1.04	2.07	2.03	19.8
CO_3^{2+}	1.00	10.3	1.05	2.05	2.03	20.3
Cu^{2+}	0.500	10.2	1.03	—	2.01	20.3
Cd^{2+}	0.500	10.1	1.03	2.03	2.04	20.4
Cr^{3+}	0.500	10.3	0.997	2.02	1.98	20.3
SiO_3^{2-}	0.540	9.9	0.975	1.94	1.93	19.8
NO_3^-	6.0	10.0	1.01	2.01	2.01	20.2

* 非最大允许量, 本文未做最大允许量.

2.3 浮选物溶剂的选择及其影响

浮选物用极性有机溶剂溶解, 经实验选定用二甲基甲酰胺 (DMF) 作为浮选物溶剂. 图2表示 DMF 对原子吸收光度测定的影响, 结果表明 DMF 浓度在90%以上时可显著地提高灵敏度, 其主要作用是提高雾化效率. 本文为操作简便起见, 用纯 DMF (100%) 作为溶剂. DMF 用量 (ml

数)决定了富集倍数,如水样取400ml,经浮选后用2ml DMF 溶解浮选物,则其富集倍数为 $400/2=200$ 倍.

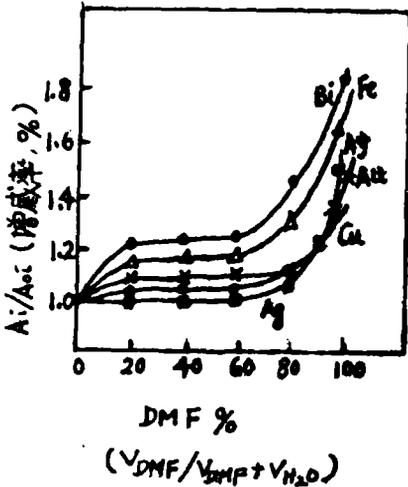


图2 DMF 用量的影响

A_1 ——待测痕量元素在 DMF 和 H_2O 作混合溶剂时溶液在原子吸收光谱上测的吸光度;
 A_{000} ——同浓度的待测痕量元素在纯水为溶剂时的吸光度

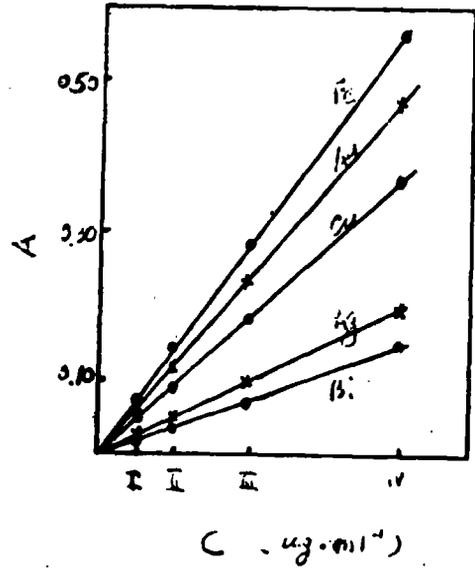


图3 工作曲线

(实际工作中是一种元素作一张工作曲线)

2.4 样品分析

(1) 工作曲线:实验结果表明标准溶液经浮选和未经浮选所绘制的工作曲线完全重叠,所以可用人工合成的标准溶液.配制标准溶液(其中溶剂是 DMF)时,其浓度范围见表5,工作曲线见图3.

表5 标准溶液的浓度梯度

测定元素	浓度梯度 ($\mu\text{g/ml}$)			
	I	II	III	IV
Au	1.00	2.00	4.00	8.00
Ag	0.100	0.200	0.400	0.800
Cu	0.200	0.400	0.800	1.60
Fe	0.400	0.800	1.60	3.20
Bi	1.00	2.00	4.00	8.00

(2)海水样品的测定:根据海水中各元素的含量来决定取样量,海中 Au, Ag, Bi, Cu 含量较低取样品为400ml, Fe 含量高取几十 ml 就够了.取海水400ml 调至所需 pH 值,加入最佳浓度的试剂,按试验方法浮选测定.其结果见表6.

表6 海水样品分析结果

测定元素	分析结果 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 (s)	变动系数 CV (%)
Au	未检出	—	—
Ag	1.19	0.029	2.4(n=5)
Cu	11.8	0.24	1.8(n=7)
Fe	279	1.9	0.68(n=6)
Bi	未检出	—	—

(3) 化探样品分析

称取2.00g 样品,于100ml 烧杯中加入1:1王水20ml,在沸水浴上加热,并保温2h,冷却过滤于烧杯中,用少量水洗涤沉淀烧杯,把洗液合并于滤液中,调节 pH 至0.5—1.5范围内,按试验方法浮选测定结果见表7.

表7 化探样品分析结果

元素	分析结果 (g/T)	标准偏差 (s)	变动系数 CV (%)
Au	3.17	0.052	1.6(n=5)
Ag	8.28	0.31	3.7(n=6)
Cu	7.59	0.10	1.3(n=5)
Bi	14.1	0.24	1.7(n=5)

(4) 回收率:结果见表8.

表8 回收率

元素	海水 (ml)	标准加入量 (μg)	理论总量 (μg)	测得总量 (μg)	回收率 %
Au	200			未检出	
	200	10.0	10.0	9.8,9.8 10.0,10.0	98 98 100 100
Ag	200			0.238	
	200	0.240	0.478	0.480,0.479 0.478,0.479 0.470	100 100 100 100 98
Cu	200			2.36	
	200	2.4	4.76	4.80,4.78 4.79,4.75 4.76	101,100 101,100 100
Fe	50.0			14.0	
	50.0	14.0	28.0	28.0,28.6 28.1,28.4 27.9	100,100 100,101 99.6

参 考 文 献

- [1] 小ヶ奎やはか,分析化学(日),28(1979),263.
- [2] 徐其享、刘绍璞,浮选吸光光度法,理化检验,20,4(1984),48.
- [3] 方文焕、吴绍祖,离子缔合三元络合物的溶剂浮选分离富集-原子吸收光谱法测矿石中微量金,冶金分析,10,2(1990),18.
- [4] 吴绍祖,浮选-原子吸收法连续测定 ppb 级 Ag, pb, Cd, Au, Bi, Cu, 光谱学和光谱分析,9,6(1989),59.
- [5] 李谦文、方文焕、吴绍祖,痕量 Au, Bi, Cd 的萃取浮选及原子吸收光谱法测定,应用化学,6,4(1989),78.
- [6] 吴绍祖、方文焕,硫氰酸盐、氯化十六烷基吡啶体系中金属离子浮选行为的研究,华侨大学学报(自然科学版),11,4(1990),360.
- [7] 方文焕、吴绍祖,汞的高灵敏度光度法的研究—— $Hg^{2+}-Br^{-}-Rh6G^{+}$ 萃取浮选体系,化学试剂13,3(1991),187.

Floation of Ternary Ionic Associate and Atomic Absorption Analysis Metallic Ion·SCN⁻·RB System

Fang Wenhuan Wu Shaozu

(Department of Applied Chemistry)

Abstract For sequentially determining Au, Ag, Cu, Fe, and Bi in ppb order, a highly sensitive and selective analytical method is developed. The method is based on the formation of ternary ionic associate by reacting metallic ion with potassium thiocyanate (KSCN) and rhodamine B (RB) at pH 0.1—1.5. The ternary ionic associate is subjected to extractive floatation with toluene as floatation agent. It is then dissolved and determined by flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS). The conditions and behaviour of floatation as well as the characteristics of analysis are studied in detail. It shows an enrichment up to 200 times. The method has been applied to environment monitoring and mineral sample determination.

Key words ternary ionic association, extractive floatation, flame atomic absorption spectrophotometry, metallic ion, potassium thiocyanate, rhodamine B