

# 浮选-原子捕集火焰原子吸收法的研究\*

吴绍祖 林志勇 方文焕

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

**摘要** 研究浮选技术和原子捕集原子吸收法测定相结合的新方法. 建立 M-I-RB, M-SCN-MV, M-SCN-CV 浮选体系, 浮选后浮选物溶液直接用原子捕集原子吸收法测定, 探讨了金属离子在上述各体系中的浮选行为、分析特性和原子捕集原子吸收法的工作条件.

**关键词** 金, 萃取浮选, 原子捕集, 火焰原子吸收光谱法

**分类号** O 657.31

前文已研究过 M-I-MV, M-I-MB, M-Br-RB, M-SCN-RB 等体系的浮选-原子吸收法<sup>[1~7]</sup>和原子捕集原子吸收光谱法. 本文拟研究浮选技术和原子捕集原子吸收法相结合的新方法. 因浮选富集 100 倍后, 又经原子捕集预富集二十余倍, 故方法的灵敏度可提高二千余倍. 此外浮选可把基体和共存元素分离除去, 故选择性好, 并可连续测定多种元素. 实验中建立了 M-I-RB, M-SCN-MV, M-SCN-CV 浮选体系, 浮选并雾化的溶液用原子捕集原子吸收光谱法测定. 探讨了 Au 的原子捕集原子吸收光谱法的工作条件, 讨论了方法的灵敏度、选择性问题, 并用于测定化探样品中某些痕量元素.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

310 原子吸收分光光度计, PHS-2 酸度计. 石英捕集管(外径 5.0 mm, 长 170 mm).

金属离子标准溶液: 用纯金属或分析纯以上试剂按常规法配制.  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KI 和 KSCN 水溶液,  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  甲基紫(MV)和结晶紫(CV)  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  罗丹明 B (RB), 甲苯及二甲基甲酰胺(DMF).

### 1.2 研究浮选体系时原子吸收光谱法的测定条件

应用三维表选定各元素的测定条件列在表 1 中. 用该条件进行金属离子在各体系中的浮选行为和分析特性的研究.

### 1.3 试验方法

1.3.1 萃取浮选 参照文献[1], 取一定量的金属离子于 100 mL 烧杯中, 加水至约 50 mL, 加入 KI 或 KSCN, 调节酸度至所需 pH 值, 移入 125 mL 分液漏斗中, 加入 MV 或 CV 或 RB

\* 本文 1995-09-01 收到

表 1 原子吸收法测定的工作条件

元素	$\lambda/\text{nm}$	$I/\text{mA}$	$h/\text{mm}$	$Q_1/\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	$Q_2/\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	$d/\text{nm}$	增益	$U_-/\text{V}$
Fe	248.3	12	4.0	0.80	5.8	0.13	1:1	700
Ag	328.2	10	3.0	0.60	5.8	0.13	1:1	300
Pb	283.3	12	5.0	0.90	5.8	0.13	1:1	400
Cd	228.8	10	5.0	0.70	5.8	0.13	1:1	500
Au	242.8	16	4.0	0.60	5.8	0.13	1:1	500
Bi	223.1	12	5.5	0.70	5.8	0.13	1:1	700
Cu	324.7	10	5.0	0.60	5.8	0.13	1:1	400

①表中, $\lambda$ 为分析线, $I$ 为灯电流, $h$ 为测量高度, $Q_1$ 为乙炔流量, $Q_2$ 为空气流量, $d$ 为单色器通带宽度, $U_-$ 为负高压。

(各体系试剂及其加入量  $m$  见表 2),摇匀,加入甲苯 5 mL,剧烈振荡 2 min,静置片刻后,小心弃去水相和有机相,浮选物用 10 mLDMF 溶解,直接雾化,按表 1 工作条件测定,用于选择浮选体系,研究金属离子的浮选行为及分析特性。

表 2 各体系的浮选工作条件

测定元素	浮 选 体 系		
	M-SCN-MV	M-SCN-CV	M-I-RB
	Ag,Cu,Fe,Au,Bi,Co,Zn	Ag,Bi,Fe,Co,Zn	Au,Ag,Cd,Bi,Pb
多种离子完全共同浮选的 pH 值	2.5 (2.0~4.0)	2.5 (2.0~3.0)	2.0 (1.5~4.0)
$m_{\text{KI}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	—	—	0.05
$m_{\text{KSCN}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.10	0.10	—
$m_{\text{MV}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.0005	—	—
$m_{\text{CV}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	—	0.0010	—
$m_{\text{RB}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	—	—	0.0005
$m_{\text{★}}/\text{mL}$	5.0	5.0	5.0

1.3.2 原子捕集原子吸收测定的操作条件和程序 参照文[8~9],在燃烧器正上方置一根石英管,其下表面距燃烧器缝隙(Au)8 mm,空心阴极灯的光束掠过上表面挡光 65 %,石英管内通冷却水(其流量为 0.4~0.6 L · min<sup>-1</sup>).

点燃火焰,喷入浮选物的 DMF 溶液,以 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量为 0.4 L · min<sup>-1</sup>的贫火焰捕集 1min 后,停止喷雾和通冷却水,通入空气(驱水空气流量 5 L · min<sup>-1</sup>)约 10 s,空烧石英管子 3 s,迅速加大乙炔流量至 0.9 L · min<sup>-1</sup>,使管子表面的沉积的 Au 释放到测量光路中产生脉冲吸收信号,然后将石英管烧红以消除残留物。

调节 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量为 0.4 L · min<sup>-1</sup>,再通入冷却水,进行下一次测量。

1.3.3 浮选-原子捕集原子吸收光谱测定法的操作程序 把待测样溶解成溶液,按节 1.3.1 萃取浮选操作步骤浮选分离富集,浮选物用 DMF 溶解.然后按原子捕集原子吸收测定的操作

程序进行测量,求其含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浮选体系的选择研究

我们使金属离子与 KI 或 KSCN 形成配阴离子,再与三苯甲烷类染料、罗丹明类碱性染料、RB、BuRB(丁基罗丹明 B)、R6G(罗丹明 6G)以及 MB(亚甲基蓝)等生成离子缔合物,在分液漏斗中用甲苯萃取浮选,结果表明除了已研究过的 M-I-MV, M-I-MB<sup>[1]</sup>和 M-SCN-RB<sup>[5]</sup>外尚有 M-I-RB, M-SCN-MV 和 M-SCN-CV 三个体系具有实际应用意义,故只详细地研究这三个体系。

### 2.2 M-I-RB, M-SCN-MV 和 M-SCN-CV 体系中金属离子的浮选行为

以浮选率  $\eta$  随 pH 值的变化来描述金属离子的浮选行为,实验结果如图 1,2,3 所示。图

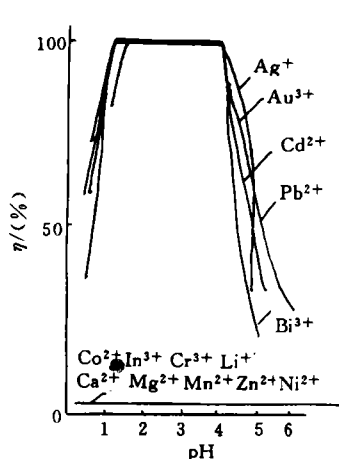


图 1 M-I-RB 体系金属离子的浮选行为

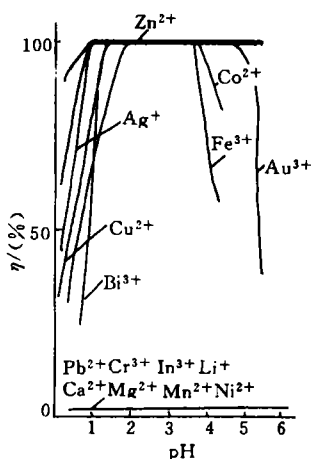


图 2 M-SCN-MV 体系金属离子的浮选行为

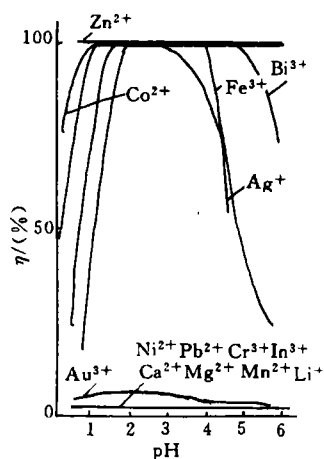


图 3 M-SCN-CV 体系金属离子的浮选行为

中各曲线沿纵轴适当地移动过。由图可见水相 pH 值对其浮选行为影响颇大。图 1 结果表明 pH 在 1.5~4.0 范围内, M-I-RB 体系中  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  均可完全浮选, 而  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$  等不被浮选, 这是由于 pH 在 0.5~6.0 范围内这些离子不能与  $\text{I}^-$  生成配阴离子的缘故。

当 pH 大时将因金属离子水解作用使浮选率下降, 而当 pH 小时将因  $\text{H}^+$  与  $\text{I}^-$  生成 HI 使浮选率下降。

同理, 由图 2 可知 M-SCN-MV 体系中 pH 在 2.0~4.0 范围内  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  均可完全浮选。由图 3 可知 pH 在 2.0~3.0 范围内 M-SCN-CV 体系中  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  可完全浮选, 而  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等离子不被浮选, 这是由于 pH 在 0.5~6.0 范围内这些离子不能与  $\text{SCN}^-$  生成配阴离子的缘故。

### 2.3 原子捕集原子吸收测定条件选择实验

2.3.1 火焰条件对捕集和释放的影响 固定空气流量为  $5.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 改变  $\text{C}_2\text{H}_2$  流量在

0.4~0.9 L·min<sup>-1</sup>间,研究其对捕集和释放的影响,结果表明 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量为 0.4 L·min<sup>-1</sup>对 Au 捕集最有利,因为火焰温度较低,Au 容易沉积在石英管上,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量为 0.9 L·min<sup>-1</sup>对 Au 释放最有利,因为这时石英管温度高,容易释放出 Au,释放时由于 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量瞬间增大,气流冲击力大,灵敏度最高,实验结果与文[8]相类似。

2.3.2 冷却水流速 冷却水流速直接影响石英管的表面温度,实验表明在 0.4~0.6 L·min<sup>-1</sup>,对捕集和释放有利。

2.3.3 燃烧器高度 在石英管挡光率 65 %情况下,改变燃烧器高度  $h$  (指石英管上表面与燃烧器间的距离),测量它对捕集和释放的影响,结果如图 4 所示,Au 在 13 mm 时吸光度最大。

2.3.4 挡光率 在确定燃烧器高度 13 mm 后,调节石英管位置来改变挡光率  $n$ ,它的影响如图 5 所示,挡光率为 65 %时吸光度最大。

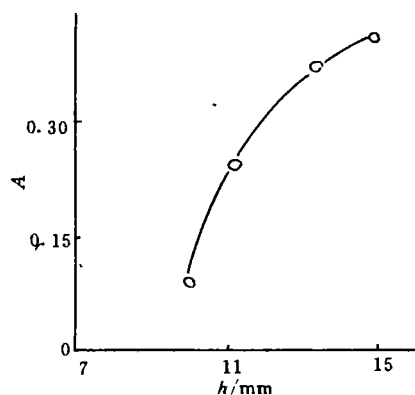


图4 燃烧器高度的影响

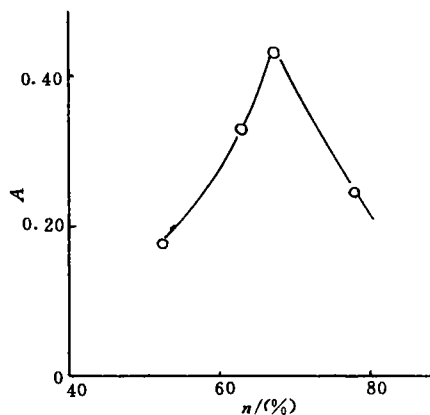


图5 挡光率的影响

## 2.4 选择性

实验结果表明 100 mg Cl<sup>-</sup>; 60 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 50 mg Al<sup>3+</sup>; K<sup>+</sup>; 30 mg Na<sup>+</sup>, P<sup>5+</sup>; 25 mg Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>; 10 mg S<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup>; 5 mg Cr<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, In<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>; 4 mg Mn<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>; 3 mg La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Br<sup>-</sup>, Pd<sup>2+</sup>; 200 μg Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> 不干扰 50 μg Au<sup>3+</sup> 的测定,主要是由于浮选使共存离子分离除去的缘故。显然,浮选可大大提高方法的选择性。

## 2.5 测定灵敏度

萃取浮选和溶剂萃取截然不同,后者与水相和有机相的体积有很大的关系,而前者与两相体积关系不大,故取样量大富集倍数可高达百倍以上,尤其是在测定固态样品时,富集倍数更高,因为它不受固体浓度小于或等于 5 g·L<sup>-1</sup> 的限制。同时,样品经浮选富集后,富集物又再经原子捕集予以富集二十多倍,于是萃取浮选-原子捕集原子吸收测定法可使测定灵敏度提高到几千倍。

## 2.6 应用实例

称含 Au 矿样 2.00 g 于 100 mL 烧杯中,加入 1:1 王水 20~30 mL,盖上表面皿,置水浴上加热 2 h,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 pH 至 2。按试验

方法浮选-原子捕集原子吸收法测定. 结果见表 3.

表 3 样品分析结果( $\text{g} \cdot \text{T}^{-1}$ )

样品	元素	标准值	M-I-RB 体系测得值	M-SCN-MV 体系测得值
化探样品 MG-I-Au01	Au	3.59	3.8	3.4
$C_v^{\text{①}}/(\%)$		—	7.2	6.5

①  $C_v$  值为 6 次测定计算所得

## 参 考 文 献

- 1 吴绍祖. 浮选-原子吸收法连续测定 ppb 级 Ag、Pb、Cd、Au、Bi、Cu. 光谱学与光谱分析, 1989, 9(6): 59~63
- 2 方文焕, 吴绍祖. 离子缔合三元络合物溶剂浮选分离富集-原子吸收光谱法测定矿石中微量金. 冶金分析, 1990, 10(2): 18~22
- 3 李谦义, 方文焕, 吴绍祖. 痕量 Au、Bi 和 Cd 的萃取浮选及原子吸收光谱法测定. 应用化学, 1989, 6(4): 78~80
- 4 方文焕, 吴绍祖, 张继红. 金属氯化物浮选行为研究及其在金分析中应用. 理化检验(化学分册), 1993, 29(1): 18~20
- 5 方文焕, 吴绍祖. 三元离子缔合物浮选-原子吸收法的研究,  $M^{n+}$ -SCN-RB 体系. 华侨大学学报(自然科学版), 1992, 13(4): 481~487
- 6 吴绍祖, 方文焕. 硫氰化物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), 1990, 11(4): 360~365
- 7 吴绍祖, 方文焕. 浮选-原子吸收光谱法的研究. 分析化学, 1991, 19(3): 286~290
- 8 黄淦泉, 罗 勇. 镉的原子捕集原子吸收光谱分析. 分析化学, 1986, 14(3): 198~200

## An Investigation on Flotation-Atomic Collection and Flame Atomic Absorption Spectrometry

Wu Shaozu Lin Zhiyong Fang Wenhuan

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** For continuously determining trace amount of diversified elements, a sensitive and selective method is developed by combining flotation technique with that of atomic collection and flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The ionic associate, M-I-RB, M-SCN-MV or M-SCN-CV, is floated with toluene and dissolved in dimethyl-formamide and then determined by atomic collection and FAAS. The authors investigate the behaviour of floating metallic ion and the performance of its analysis; and go further into the operating condition of atomic collection and FAAS. The method has been applied to the determination of gold in geological samples, with the result coinciding with standard value.

**Keywords** gold, flotation, atomic collection, flame atomic absorption spectrometry