

李春香, 徐小慧, 韩娟, 等. 2009 双水相气浮溶剂浮选与火焰原子吸收光谱法联用分析环境中 Cd(II) [J]. 环境科学学报, 29(8): 1726–1732
Li C X, Xu X H, Han J *et al*. 2009. Aqueous two-phase gas solvent sublation and flame atomic absorption spectrometric analysis of trace Cd(II) in the Environment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(8): 1726–1732

双水相气浮溶剂浮选与火焰原子吸收光谱法联用分析环境中 Cd(II)

李春香^{*}, 徐小慧, 韩娟, 闫永胜

江苏大学化学化工学院, 镇江 212013

收稿日期: 2008-10-30 修回日期: 2009-04-07 录用日期: 2009-06-29

摘要: 结合气浮溶剂浮选和双水相萃取 (ATPE) 的优点, 建立了一种新的分离/富集的方法, 双水相气浮溶剂浮选 (ATGS), 并用于环境中痕量 Cd(II) 的分离/富集. 同时, 以火焰原子吸收光谱 (FAAS) 检测 Cd(II), 考察了浮选时间、N₂ 流速、丙醇的分相条件、pH 和配合剂用量等因素对浮选 Cd(II) 的影响. 最后优化出最佳浮选条件和测定条件, 并探讨了共存离子对 Cd(II) 浮选的干扰情况. 结果表明, 2 mol L⁻¹ 的 KI 9.5 mL, 1 g L⁻¹ 的罗丹明 B 2.5 mL, 盐体积分数为 46%, 缔合时间 17 min, 气浮流速 20 mL min⁻¹, 浮选率可达 100%, 富集倍数为 10. 优于单一的双水相萃取. Cd(II) 含量在 0.050~5.000 mg L⁻¹ 与吸光度呈线性关系, 线性方程为 $F = 2.8967C - 0.1474$, 可决系数为 0.9996, 检出限为 0.0113 mg L⁻¹, 相对标准偏差 RSD 为 1.8% ($n = 15$). 该方法在痕量/超痕量分析的样品前处理中有较好的应用前景.

关键词: 双水相气浮溶剂浮选; 火焰原子吸收光谱法; 分离/富集; 镉

文章编号: 0253-2468(2009)08-1726-07 中图分类号: X131 文献标识码: A

Aqueous two-phase gas solvent sublation and flame atomic absorption spectrometric analysis of trace Cd(II) in the Environment

LI Chunxiang^{*}, XU Xiaohui, HAN Juan, YAN Yongsheng

School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013

Received 30 October 2008 received in revised form 7 April 2009 accepted 29 June 2009

Abstract Combining solvent sublation with aqueous two-phase extraction (ATPE), a new preconcentration/separation method was established aqueous two-phase gas solvent sublation (ATGS). Then ATGS was applied to preconcentrate/separate Cd(II) in the environment prior to flame atomic absorption spectrometric determination. The effects of analytical parameters including pH, proper condition of phase separation, volume of complex reagent and flotation time on the recoveries of heavy metals were investigated. The recovery of Cd(II) was 100%. Cadmium was concentrated 10 times using this method, which is much better than aqueous two-phase extraction alone. For concentrations of Cd(II) from 0.050 mg L⁻¹ to 5.000 mg L⁻¹, the linear equation was $F = 2.8967C - 0.1474$ and the linear correlation coefficient (R^2) was 0.9996. The detection limit of Cd(II) was 0.0113 mg L⁻¹. Averaging 15 determinations of 1 mg L⁻¹ Cd(II) gave a relative standard deviation of 1.8%. The proposed method is shown to be promising for preconcentration/separation before the determination of trace and ultra-trace substances.

Keywords aqueous two-phase gas solvent sublation; flame atomic absorption spectrometer; pre-concentration/separation; Cd(II)

1 引言 (Introduction)

Cd(II) 是一种毒性重金属, 而且环境中 Cd(II) 的存在会严重损害人体的健康和动植物的生长, 因此, 常被作为环境监测的一个重要指标. 但由于环境中 Cd(II) 的浓度极低, 通常在测定之前必须进行分离/

富集, 故痕量 Cd(II) 的分离/富集方法的研究日益受到重视 (王贵方等, 2005; 何江等, 2007). 目前, 用于分离/富集环境中痕量金属的方法主要有: 沉淀法 (Tlay *et al*, 2009)、膜分离 (Kontrec *et al*, 2003)、固相萃取 (Tuzen *et al*, 2005)、吸附 (Shama *et al*, 2008)、液液萃取 (Anthemilis *et al*, 2005)、双水相萃

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 20777029); 江苏省高级自然科学基金项目 (No. 07KJB610021)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20777029) and the Jiangsu Senior Project of Natural Science Foundation (No. 07KJB610021)

作者简介: 李春香 (1964—), 女, 副教授, E-mail: yy@ujs.edu.cn * 通讯作者 (责任作者)

Biography: Li Chunxiang (1964—), female, associate professor, E-mail: yy@ujs.edu.cn * Corresponding author

取(Yoshikuni *et al.*, 2005)和气浮溶剂浮选(温欣荣等, 2003)等。但这些方法通常有一定的局限性, 比如操作繁琐, 原料可利用度小, 有机溶剂用量大, 受基体效应影响等。

自 Sebban(1962)将溶剂气浮作为一种粒子气浮技术的改进方法提出以来, 许多学者利用这一方法在痕量金属元素、非金属元素(吕玉娟等, 2006; 闫永胜等, 2000; 李松田等, 2005; 陈婷玉等, 2006; 李春香等, 2007)的分离/富集及有机污染物(任欣等, 1996; 吕玉娟等, 2000)的去除方面作了大量研究。气浮溶剂浮选可以处理大体积的水样, 由于捕集、气液萃取、有机溶剂的多重选择性, 使该方法具有较高的选择性, 痕量物质的回收率理论上可达到100%, 几乎没有乳化现象。从理论上讲, 通过延长浮选时间可以得到极限富集倍数, 而且该方法有机溶剂用量少, 能在极稀溶液($10^{-7} \sim 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$)中对痕量和超痕量物质进行分离/富集。但由于常用的苯、甲苯、二甲苯等异戊醇等溶剂会对环境造成二次污染, 使其应用在一定程度上受到了限制。目前, 有关应用传统有机溶剂浮选分离体系(吕玉娟等, 2006; 李春香等, 2007)和盐-三元配合物-水体系(盐析)浮选分离体系(温欣荣等, 2003; 高云涛等, 2007; 李全民等, 2008)进行浮选分离/富集测定金属的研究已有报道。

单一的双水相萃取(ATPE)体系是采用亲水性高聚物或小分子亲水有机溶剂作为萃取剂, 具有均相萃取、异相分离、传质和分相速度快、设备简单、成本低等特点, 克服了传统有机溶剂只能萃取疏水性物质的弱点。有关使用单一的双水相体系萃取重金属离子(Shibukawa *et al.*, 2001; 马万山等, 2004)的研究亦有报道, 但由于水溶性高聚物存在粘度高、分相困难、需要进行反萃取, 萃取效率(富集倍数与相比有关)有限, 富集倍数只能达到2~3个数量级, 有机溶剂和分相盐用量大, 可供选择的分离体系有限等问题。因此, 在一定程度上也限制了其应用。

本文提出了双水相气浮溶剂浮选方法, 该方法结合了两相技术的优点, 摒弃了各自缺点, 是一种新型的分离/富集的痕量物质的方法。利用该方法对环境痕量Cd(II)进行了分离/富集, 并采用火焰原子光谱吸收法测定, 该检测方法简便, 比起传统的分光光度法具有更高的灵敏度, 该方法尚未见报道。研究表明, 该方法对Cd(II)的分离/富集效果明显, 富集倍数大, 有机溶剂用量少, 操作简便, 对

环境中痕量物质的预处理有一定的实际意义。

2 实验部分 (Experimental)

2.1 主要试剂及仪器

Cd(II)试液: 称取0.0509克CdCl₂(分析纯), 水溶解后定容至500.0 mL, 即可得Cd(II)储备液。

硫酸铵(AR); 2 mol L^{-1} KI溶液; 1 g L^{-1} 的罗丹明B(RHB)(AR)溶液; 50 mg L^{-1} 的金属离子试液; 缓冲溶液: pH=0.5(溶液中HCl的浓度为 0.3 mol L^{-1}); pH=1.0~2.0(由HCl和KC配制); pH=2.0~3.0(由KHC₈H₄O₄和HCl配制); pH=4.0~5.0(由KHC₈H₄O₄和NaOH配制); 其他试剂均为分析纯。试验用水均为二次石英蒸馏水。

BS124S电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); TAS-968火焰原子吸收分光光度计(北京普析仪器有限责任公司); pHS-3型酸度计(上海理达仪器厂); 50 mL浮选池(自制)。

火焰原子吸收测定的条件: 测定元素: Cd(II), 波长在228.2 nm, 工作灯电流2.0 mA, 预热灯电流2.0 mA, 燃烧电流 1000 mL min^{-1} , 狭缝宽0.4 nm, 负高压300V, 燃烧器高度5.0 mm, 燃烧器位置3.0 mm。

2.2 实验方法

在50.0 mL的磨口比色管中依次加入0.050 mg被研究的金属离子试液, 9.50 mL 2 mol L^{-1} 的KI和2.50 mL 1 g L^{-1} 的罗丹明B反应5 min, 然后加入一定量硫酸铵盐, 振荡2 min, 放置10 min后转移至50.0 mL的浮选柱中(图1), 定容至50.0 mL

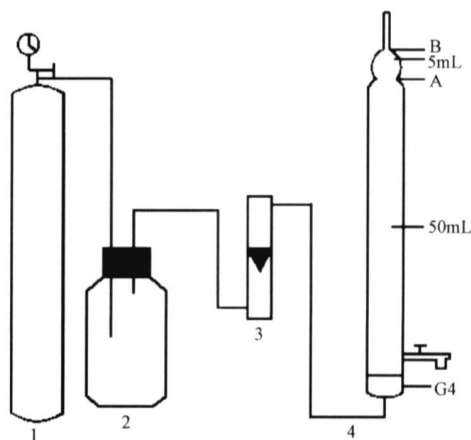


图1 溶剂浮选装置(1. 氮气钢瓶, 2. 缓冲瓶, 3. 转子流量计, 4. 浮选池)

Fig. 1 Solvent flotation device (1. nitrogen steel bottle 2. buffer 3. rotameter 4. flotation cell)

(至刻度 A);最后,加 5 0 mL丙醇 (至刻度 B),通入 N₂(N₂流速 20 mL•m in⁻¹) 4 m in 静置 1m in 取出上层丙醇相用水定容至 50 0 mL,用火焰原子吸收法测定浮选上相中Cd(II)的吸光度,并计算出其浮选率.

2 3 浮选率及富集倍数的计算

浮选率 $E = \frac{M_i}{M_o}$, M_i 为物质浮选前下相的质量 (mg); M_o 为物质浮选后上相的质量 (mg).

富集倍数 $F = \frac{C_i}{C_o}$, C 为物质浮选前下相的浓度 (mg L⁻¹); C_o 为物质浮选后上相的浓度 (mg L⁻¹)

3 结果 (Results)

3 1 盐析剂的选择

固定水溶液中丙醇的量为 5 00 mL,分别加入不同体积分数的 NaCl NaNO₃、NaH₂PO₄和 (NH₄)₂SO₄.实验表明,这几种盐均能使丙醇与水分相,并且随着盐用量的加大,丙醇与水分相更趋于完全 (图 2).

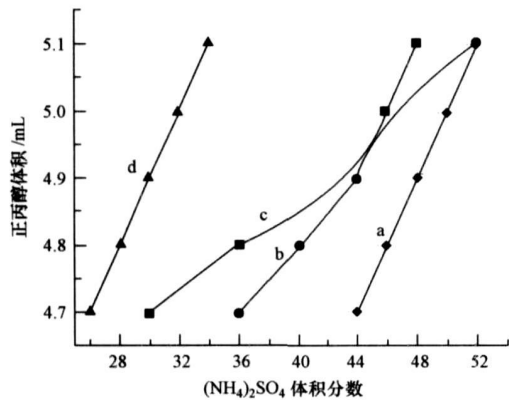


图 2 盐用量对丙醇分相体积的影响 (a NaNO₃, b (NH₄)₂SO₄, c Na₃PO₄, d NaCl)

Fig 2 Effect amount of salts on the volume of propanol in phase separation (a NaNO₃, b (NH₄)₂SO₄, c Na₃PO₄ d NaCl)

由图 2可知,加入几种盐的分相能力为 NaCl>(NH₄)₂SO₄> NaH₂PO₄> NaNO₃.这是由于盐析作用能力不仅与离子体积参与数有关,而且与离子数目有关.同质量的盐中的离子数目越多且离子体积参与数越大,盐析作用就越强.在相同质量条件下 NaCl电离出离子数目最多,但用 NaCl作盐析时,Cd(II)的浮选率较低,仅为 74%,故实验中选择了 (NH₄)₂SO₄.

分数有关.当丙醇体积分数为 1%,总体积 55 00 mL时,测得在 (NH₄)₂SO₄作用下,析出的丙醇相体积随 (NH₄)₂SO₄体积分数的变化情况 (图 2).当 (NH₄)₂SO₄体积分数为 44% 时,析出丙醇相体积为 4 90 mL,比加入时少了 0 10 mL,这表明丙醇与水未完全分相,仍有部分丙醇溶于水.当水相中 (NH₄)₂SO₄体积分数增加至 46% 时,分出丙醇 5 00 mL,此时分相完全.原因可能是当溶液中的水与盐的水合作用到一定程度时,丙醇与水才能分相完全. (NH₄)₂SO₄的溶解度随温度变化不大,且分相时溶液澄清,有利于实验的进行.本实验选择加入 (NH₄)₂SO₄的体积分数为 46%.

在丙醇与水溶液的体积分别为 5 00 mL 和 50. 00 mL, pH = 0~ 1,水溶液中的 (NH₄)₂SO₄体积分数为 44% 时,仅分出丙醇 3 20 mL;当 pH 大于 1 时,水溶液中 (NH₄)₂SO₄的体积分数为 46% 时,均能使丙醇与水完全分相.酸度高时,分相时同样体积分数的 (NH₄)₂SO₄不能使丙醇分相完全,这是由于高酸度下 SO₄²⁻ 离子化为 HSO₄⁻ 离子,使盐析作用减弱,因而丙醇析出的量变小.

固定其他条件不变,考察了 (NH₄)₂SO₄用量对 Cd(II)浮选率的影响 (图 3).由图 3可见,下相中 (NH₄)₂SO₄体积分数从 36% 增至 46% 时, Cd(II)的浮选率从 90 8% 增至 98 9%.这是由于较大的电解液浓度减小了气泡与颗粒相互作用所需的能量,减小了临界界面的捕获厚度,增大了界面的排水速率,从而使气泡更好的吸附颗粒,提高了浮选率.权衡成本问题,实验中选择下相 (NH₄)₂SO₄体积分数为 46% .

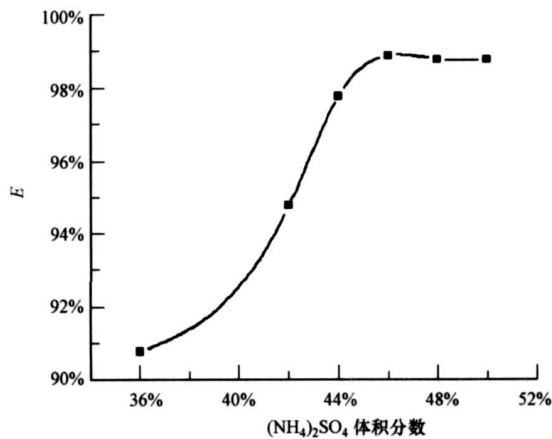


图 3 (NH₄)₂SO₄体积分数对 Cd(II)浮选率的影响

Fig 3 Effect of amount of (NH₄)₂SO₄ on flotation yield of Cd(II)

3.2 罗丹明 B 用量的选择

固定其他条件不变, 考察了 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 的用量对 Cd(II) 浮选率的影响 (图 4). 由图 4 可见, 罗丹明 B 用量在 2.50 mL 以下时, 随着罗丹明 B 用量的增加, Cd(II) 浮选率也逐渐增加; 在 2.50 mL 时, 能使 Cd(II) 的浮选率达到 100% ; 无罗丹明 B 存在时, Cd(II) 基本不被浮选. 这是由于当罗丹明 B 的量太少时, 气浮离子未能完全与捕集剂罗丹明 B 结合, 自由离子很难吸附到气泡上, 所以浮选率低. 当罗丹明 B 过多时, 多余的罗丹明 B 会竞争气泡表面的吸附点, 从而降低浮选率. 故本实验选择 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 罗丹明用量为 2.50 mL .

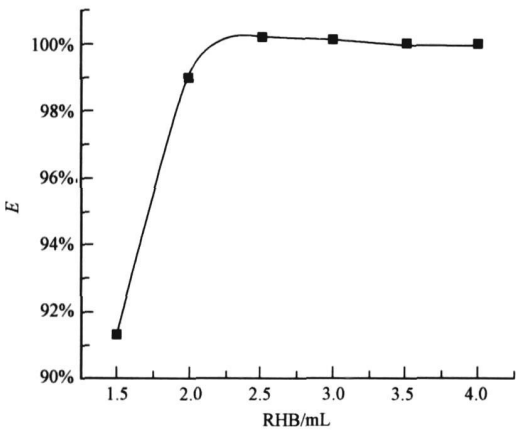


图 4 RHB 的用量对 Cd(II) 浮选率的影响

Fig. 4 Effect of amount of RHB on flotation yield of Cd(II)

3.3 配合剂 KI 用量的选择

固定其他条件不变, 考察了 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI 的用量对 Cd(II) 浮选率的影响 (图 5). 由图 5 可见, KI 用量在 9.50 mL 以下时, 随着 KI 用量的增加,

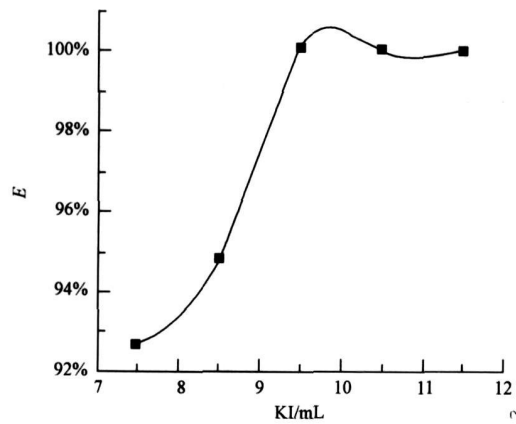


图 5 KI 的用量对 Cd(II) 浮选率的影响

Fig. 5 Effect of amount of KI on flotation yield of Cd(II)

Cd(II) 的浮选率也增加; 当 KI 达到 9.50 mL 时, 能使 Cd(II) 的浮选率达到 100% ; 无 KI 存在时, Cd(II) 基本不被萃取. 这表明丙醇只能萃取 Cd(II) 与 I⁻ 形成的带电络合物, 而不能萃取单一离子. 在相同条件下以 KBr 和 KCl 代替 KI 只能使 Cd(II) 小部分萃取, 浮选率为 34% . 同时, 由于 CdI_4^{2-} 络阴离子的稳定常数大于 CdBr_4^{2-} 和 CdCl_4^{2-} (李全民等, 2000), CdI_4^{2-} 的浮选率会远远大于 CdBr_4^{2-} 和 CdCl_4^{2-} . 故本实验选择 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI 用量为 9.50 mL .

3.4 酸度对不同金属离子浮选率的影响

固定其他条件不变, 考察了不同酸度对以下几种金属离子: Cd(II)、Ni(II)、Zn(II)、Mn(II)、Fe(II) 和 Cr(III) 浮选率的影响 (图 6). 由图 6 可见, 在 pH 值在 $5\sim 7$ 时, Cd(II) 的浮选率受酸度影响不大, 基本达到 100% . 而 Ni(II)、Zn(II)、Mn(II)、Fe(II) 和 Cr(III) 在此范围内几乎不能被浮选. 这是由于酸度很大程度上与各金属与卤素形成络合物的形式密切相关, 关系着该络合物是两性物质还是极性物质, 进而使其与气泡结合的方式不同, 从而影响浮选效率. 结果表明, 控制 pH $5\sim 7$ 丙醇- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 双水相萃取体系-溶剂气浮法能使 Cd(II) 从 Ni(II)、Zn(II)、Mn(II)、Fe(II)、Cr(III) 中成功分离出来.

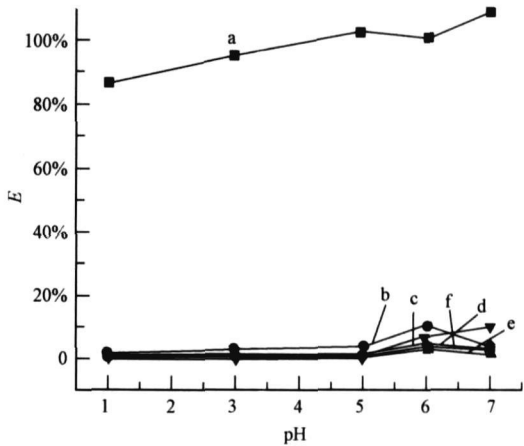


图 6 酸度对不同金属离子浮选率的影响 (a Cd(II); b Cr(III); c Mn(II); d Ni(II); e Fe(II); f Zn(II))

Fig. 6 Effect of pH on flotation yield of various metals (a Cd(II); b Cr(III); c Mn(II); d Ni(II); e Fe(II); f Zn(II))

3.5 络合反应、浮选时间对 Cd(II) 浮选率的影响
固定其他条件不变, 考察了不同时间对 Cd(II) 萃取率的影响. 当络合时间 $> 15\text{ min}$, 振荡时间为

2 m in, 浮选时间 > 4 m in 浮选率可达 100%. 因此, 本实验选择缔合时间 17 m in 振荡时间 2 m in 浮选时间 4 m in

3.6 气浮流速对Cd(II)浮选率的影响

固定其他条件不变, 分别考察了 5、15、20、25 和 30 mL·m⁻¹ 的气浮流速对 Cd(II) 浮选率的影响 (图 7). 流速越大, 溶剂气浮的去除率越高. 因受浮选池大小限制, 气浮流速 20 mL·m⁻¹ 时, 浮选率可达 100%. 因此, 本实验选择气浮流速为 20 mL·m⁻¹.

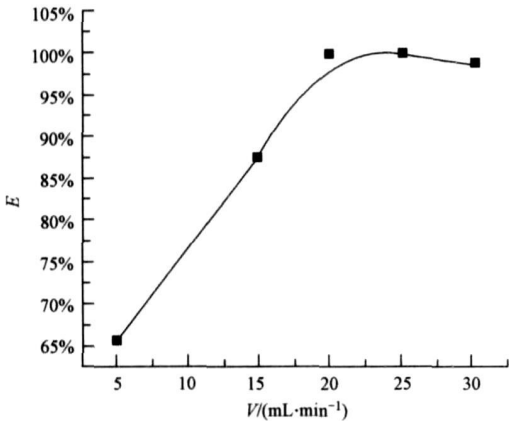


图 7 浮选流速对 Cd(II) 浮选率的影响

Fig. 7 Effect of air flow rate on flotation yield of Cd(II)

3.7 分离实验

在上述优化的实验条件下分别试验了合成二元体系及三元体系试样中 Cd(II) 与常见离子 Ni(II)、Zn(II)、Mn(II)、Fe(II) 和 Cr(III) 的分离富集情况, 结果见表 1 和表 2 控制 pH = 5.0~6.0

表 1 两个离子的分离/富集 (pH = 5.0~6.0)
Table 1 Separation and determination results of binary-mixed ions (pH = 5.0~6.0)

混合离子	金属离子加入量 /μg		浮选率	
	Cd(II)	M ¹⁾	Cd(II)	M ¹⁾
Cd(II)-Ni(II)	50	100	100%	10.2%
	50	200	100%	1.2%
Cd(II)-Zn(II)	50	50	100%	10.8%
	50	100	100%	9.3%
Cd(II)-Fe(II)	50	50	100%	11.8%
	50	100	100%	2.4%
Cd(II)-Mn(II)	50	50	100%	9.1%
	50	100	100%	6.8%
Cd(II)-Cr(III)	50	50	100%	4.9%
	50	10	100%	2.7%

注: 1) 表示除了 Cd(II) 以外的其它金属, Note: 1) represents the other metal ions except Cd(II).

利用丙醇-(NH₄)₂SO₄ 双水相气浮溶剂浮选法, Cd(II) 能定量生成三元缔合物, 浮选于液面而与常见离子 Ni(II)、Zn(II)、Mn(II)、Fe(II)、Cr(III) 分离. 可见, 该方法的研究对于分离/富集上述混合离子中 Cd(II) 有一定的实用意义.

表 2 多个离子的分离/富集 (pH = 5.0)
Table 2 Separation and determination results of multiple mixed metal ions (pH = 5.0)

混合离子	金属离子加入量 /μg	浮选
Cd(II)	50	100.0%
Ni(II)	200	0.6%
Zn(II)	200	2.4%
Fe(II)	200	1.9%
Mn(II)	200	2.4%
Cr(III)	200	3.7%

3.8 线性范围

按试验方法测定系列含 Cd(II) 标液, 测定吸光度, 绘制校准曲线, 并用最小二乘法处理, 表明 Cd(II) 含量在 0.050~5.000 mg·L⁻¹ 与吸光度呈线性关系, 线性方程为: $F = 2.8967C - 0.1474$ 相关系数为 0.9996 用火焰原子吸收法测定 Cd(II) 的检出限 0.0113 mg·L⁻¹; 测定 1 mg·L⁻¹ 的镉 15 次, RSD 为 1.8%.

3.9 样品分析

取 1000 mL 废水进行过滤, 加入一定量浓盐酸, 在不断搅拌下加热近干, 冷却后, 加入少量水, 使盐类溶解, 过滤后收集滤液, 用少量蒸馏水洗涤烧杯和滤纸并入滤液, 定容至 25 mL. 按实验方法测定生活污水、养鱼池塘水、学校玉带河水和工厂污水中的 Cd(II) 浓度, 结果见表 4

表 4 水样中 Cd(II) 的测定及其回收率 (pH = 5.0~6.0)
Table 4 Determination results of Cd(II) in water and recoveries (pH = 5.0~6.0)

样品	Cd(II) 测定 平均值 / (mg·10L ⁻¹)	RSD (n = 5)	加标量 /μg	回收量 /μg	回收率
1# 生活井水	0.123	1.2%	40	41.57	100.0%
2# 养鱼池塘水	0.127	0.9%	40	42.10	100.0%
3# 学校玉带河水	0.023	1.1%	40	40.75	100.0%
4# 工厂污水	0.083	0.8%	40	40.30	100.0%

3.9 对比实验

为验证 ATGS 方法的优越性, 实验中对 ATGS 和 ATPE 两种方法进行了比较. 对环境中的同一种样品, 用两种不同的方法进行分离/富集比较, 结果

见表 5 在灵敏度和富集倍数方面, ATGS方法均有较大程度的提高, ATGS方法的富集倍数是 ATPE 的 5 倍左右, 增大浮选池还可进一步提高富集倍数. 同时, 比较了处理同体积样品所需的有机溶剂用量及操作次数, ATGS 方法使用有机溶剂少, 且操作简

单. 同时, ATGS与单一的气浮溶剂浮选相比, 避免了使用甲苯和苯等有毒的溶剂. 由此可见, ATGS 方法的建立对环境中痕量物质的分离 富集有一定的实际意义.

表 5 对比实验
Table 5 Contrastive experiment

方法	测定平均值 /(mg 10L ⁻¹)	加标量 /μg	RSD	回收量 /μg	回收率	富集倍数	V ²⁾ /mL	操作次数
ATGS	0.023	40.0	2.4%	40.75	100%	10	10	2
ATPE	0.028	5.0	3.1%	5.35	96.5%	2.3	21	13

注: V²⁾指处理 100 mL样品所需的有机溶剂量 (V²⁾ represent the volume of organic solvent dealing with 100mL samples)

4 结论 (Conclusions)

1)采用双水相气浮溶剂浮选的方法分离 富集环境中Cd(II)取得了满意的效果, 当 2mol L⁻¹的 KI用量为 9.5mL, 1g L⁻¹的罗丹明 B用量为 2.5mL, 固体盐浓度为 46%, 缔合时间为 17min, 气浮流速为 20 mL min⁻¹时, 痕量Cd(II)能从 50mL 的水溶液中被定量浮选至 5mL的丙醇中, 实现了很大程度的分离 /富集, 富集倍数远远大于单一的双水相萃取, 又避免了气浮溶剂浮选使用大量有毒的有机溶剂, 浮选率可达 100%.

2)控制一定的 pH 值, 能实现Cd(II)与常见离子 Ni(II)、Zn(II)、Mn(II)、Fe(II)和 Cr(III)很好的分离, 对于同周期系 IIB族的 Zn(II)元素, 因其与Cd(II)化学性质相似, 用一般方法较难分离, 用本体系却能使它们得到完全分离.

参考文献 (References):

Anthemidis A N, Zachariadis G A, Famstelis C G, *et al*. 2004 On-line liquid-liquid extraction system using a new phase separator for flame atomic absorption spectrometric determination of ultra-trace cadmium in natural waters[J]. *Talanta* 62(3): 437-443

陈婷玉, 李春香, 闫永胜. 2006. 碘化钾-亚甲基蓝浮选光度法测定痕量 Pb(II)的研究[J]. *化学试剂*, 28(8): 485-486

Chen T Y, Li C X, Yan Y S. 2006. Flotation spectrophotometry determination of trace Pb(II) by potassium iodide-methylene blue [J]. *Journal of Chemical Reagents* 28(8): 485-486 (in Chinese)

高云涛, 施润菊, 项朋志, 等. 2007. 金在氯化钠-氯化亚锡-罗丹明 B体系中的浮选行为与机理[J]. *黄金*, 7(21): 51-53

Gao Y T, Shi R J, Xiang P Z, *et al*. 2007. Behaviors and mechanism of gold in sodium chloride-stannous chloride-cetyltrimethylammonium bromide system[J]. *Gold* 7(21): 51-53 (in Chinese)

何江, 温欣荣, 涂常青. 2007. 硫酸铵-碘化钾-罗丹明 6G体系浮选分离镉(II)的研究[J]. *分析实验室*, 26(8): 65-68

He J, Wen X R, Tu C Q. 2007. Study on flotation separation of Cadmium(II) by ammonium sulfate-potassium iodide-rhodamine6G system[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 26(8): 65-68 (in Chinese)

Kontrec J, Kralj D, Brečević L. 2003. Cadmium removal from calcium sulphate suspension by liquid membrane extraction during recrystallization of calcium sulphate anhydride [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 223(3): 239-249

李春香, 徐婉珍, 李松田, 等. 2007. 甲苯浮选金属离子-碘离子-甲基蓝缔合物光度法测定高盐溶液中痕量铜银镉锌[J]. *冶金分析*, 27(3): 75-77

Li C X, Xu W Z, Li S T, *et al*. 2007. Spectrophotometric determination of trace Cu, Ag, Pb, Cd in high salt samples with toluene flotation of metal ions-iodine anion-methylene blue association complex [J]. *Metallurgical Analysis* 27(3): 75-77 (in Chinese)

李全民, 白海鑫, 吕文英. 2002. 氯化钠-硫氰酸铵-结晶紫体系浮选分离锌(II) [J]. *应用化学*, 19(7): 650-652

Li Q M, Bai H X, Lu W Y. 2002. Separation of zinc by sodium chloride-ammonium thiocyanate-crystal violet floatation system [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 19(7): 650-652 (in Chinese)

李全民, 耿新华, 刘奇, 等. 2000. 硫酸铵存在下碘化钾-乙醇体系萃取分离镉 [J]. *应用化学*, 17(1): 69-71

Li Q M, Geng X H, Liu Q, *et al*. 2002. Extraction separation of cadmium by KI-Ethanol in the presence of (NH₄)₂SO₄ [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 17(1): 69-71 (in Chinese)

李松田, 邢朝晖, 闫永胜. 2005. 气浮溶剂浮选光度法测定食品中痕量 SO₃²⁻的研究 [J]. *贵金属*, 41(2): 77-86

Li S T, Xing Z H, Yan Y S. 2005. Solvent-flotation-photometric determination of SO₃²⁻ in foodstuff [J]. *Precious Metal* 41(2): 77-86 (in Chinese)

吕玉娟, 高原, 魏波, 等. 2006. 溶剂气浮法分离水中的 Zn 离子的研究 [J]. *分析实验室*, 25(7): 50-53

Li Y J, Gao Y, Wei B, *et al*. 2006. Removal of zinc ions from an aqueous solution by solvent sublation [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 25(7): 50-53 (in Chinese)

- 吕玉娟, 朱锡海. 2002 十二烷基苯磺酸的溶剂气浮研究 [J]. 水处理技术, 28(4): 203—206
- LY J, Zhu X H. 2002 Kinetics and thermodynamics of anionic surfactant by solvent sublation [J]. Technology of water treatment 28(4): 203—206 (in Chinese)
- 马万山, 钟黎, 高素英, 等. 2004 硫酸铵-溴化钾-乙醇体系萃取分离金 [J]. 分析化学, 32(1): 56—59
- Ma W S, Zhong L, Gao S Y, *et al*. 2004 Extraction separation of gold by potassium bromide-ethanol in the presence of ammonium sulphate [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 32(1): 56—59 (in Chinese)
- 任欣, 陈卫国, 朱锡海. 1996 溶剂气浮法分离机理的基础研究 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 35(6): 23—28
- Ren X, Chen W G, Zhu X H. 1996 A study on separation mechanism of solvent sublation [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni 35(6): 23—28 (in Chinese)
- Sebba F. 1962 Ion Flotation[M]. New York Elsevier 112
- Shama Y C. 2008 Thermodynamics of removal of cadmium by adsorption on an indigenous clay [J]. Chemical Engineering Journal 145(1): 64—68
- Shibukawa M, Nakayama N, Hayashi T, *et al*. 2001 Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene glycol sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions [J]. Analytica Chimica Acta 427(2): 293—300
- Talay O, Serife T, Vedat Y, *et al*. 2009 Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method [J]. Food Chemistry, 113(4): 1314—1317
- Tuzen M, Parlak K, Soylak M. 2005 Enrichment/separation of cadmium (II) and lead (II) in environmental samples by solid phase extraction [J]. Journal of Hazardous Materials 121(1B): 79—87
- 王贵方, 李志敏, 刑云. 2005 硫酸铵存在下碘化物-4-氨基安替吡啉-丙醇体系萃取分离镉 [J]. 光谱实验室, 22(6): 1264—1267
- Wang G F, Li Z M, Xing Y. 2005 Separation of cadmium by iodide-4-aminantipyrine-propyl alcohol extraction system in the presence of ammonium sulphate [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory 22(6): 1264—1267 (in Chinese)
- 温欣荣, 涂常清. 2003 在硫酸铵存在下-孔雀绿-水液-固体系浮选分离汞 (II) [J]. 分析化学, 30(1): 89—92
- Wen X R, Tu C Q. 2003 Flotation separation of mercury (II) with ammonium thiocyanate-malachite green-water liquid-solid system in the presence of ammonium sulfate [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 30(1): 89—92 (in Chinese)
- 闫永胜, 李春香, 赵干卿, 等. 2000 氮气-苯浮选光度法测定痕量锰 [J]. 分析实验室, 19(2): 53—55
- Yan Y S, Li C X, Zhao G Q, *et al*. 2000 Determination of trace manganese with ternary complex by floatation spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 19(2): 53—55 (in Chinese)
- Yoshikuni N, Baba T, Tsunoda N, *et al*. 2005 Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel [J]. Talanta 66(1): 40—44