

硫氰酸铵-十二烷基二甲基苄基氯化铵-水体系 浮选分离汞(II)

涂常青 温欣荣

(嘉应学院化学与环境学院 广东省梅州市梅松路 160 号 514015)

摘 要 研究了硫氰酸铵-十二烷基二甲基苄基氯化铵-水体系浮选分离汞(II)的行为及其常见金属离子的分离条件。控制 $\text{pH} = 5.0$, 当 0.01 mol/L 硫氰酸铵溶液和 0.01 mol/L 十二烷基二甲基苄基氯化铵(DDBAC)溶液的用量分别为 0.30 、 0.50 mL 时, 体系中形成的不溶于水的三元缔合物 $(\text{DDBAC})_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 可浮于水相上层形成界面清晰的液-固两相, 分相过程中, Hg^{2+} 被定量浮选, 而 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 等离子在此条件下不被浮选, 实现了 Hg^{2+} 的定量分离。该方法对合成水样中微量 Hg^{2+} 进行定量浮选分离测定, 浮选率为 $96.0\% \sim 108.8\%$ 。

关键词 汞(II); 浮选分离; 硫氰酸铵; 十二烷基二甲基苄基氯化铵

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)02-0598-04

1 引言

汞(II)是一种蓄积性的毒性重金属, 是环境中常见的主要污染物质之一, 环境中痕量汞(II)的存在严重损害人类的健康和动植物的生长。因此, 环境中汞(II)的含量是环境监测控制的一个重要指标。由于环境中汞(II)的浓度极低, 通常在测定之前必须进行分离富集, 故痕量汞(II)的分离富集方法的研究受到化学工作者的重视^[1-3]。盐-三元缔合物-水体系不仅具有非有机溶剂液-固萃取体系^[4-6]不使用对人体和环境有毒害作用的有机溶剂、操作简便等优点, 而且还具有分离速度快、相分离界面清晰等特点, 利用其进行金属离子的浮选分离富集测定已有报道^[7-9]。本文研究发现, 控制 $\text{pH} = 5.0$, 当 0.01 mol/L 硫氰酸铵溶液和 0.01 mol/L 十二烷基二甲基苄基氯化铵(DDBAC)溶液的用量分别为 0.30 mL 和 0.50 mL 时, Hg^{2+} 与 SCN^- 形成的 $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 能与十二烷基二甲基苄基氯化铵阳离子 (DDBAC^+) 形成不溶于水的三元缔合物 $(\text{DDBAC})_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, 此三元缔合物浮于水相上层形成界面清晰的液-固两相, 在两相形成过程中, Hg^{2+} 被定量浮选, 而 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 等离子在此条件下不被浮选, 无需加入掩蔽剂即实现了 Hg^{2+} 与这些离子之间的定量分离, 对合成水样中微量 Hg^{2+} 进行的定量浮选分离测定, 浮选率为 $96.0\% \sim 108.8\%$ 。特别有意义的是 Hg 、 Zn 、 Cd 均是元素周期表 IIB 族元素, 因而化学性质相近, 用一般的方法较难使它们分离, 用本体系却能使 Hg^{2+} 与 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 得到较好的分离。与传统的有机溶剂萃取浮选分离及泡沫浮选分离^[10, 11]相比, 该体系具有不使用有毒害作用的有机溶剂、不需要复杂的仪器设备即可完成分离操作等突出优点。

联系人, 电话: (0753) 2186617; E-mail: wxrong5093@hotmail.com

作者简介: 涂常青(1970—), 女, 广东省平远县人, 硕士, 副教授, 主要从事应用化学方面的研究工作。

收稿日期: 2009-07-27; 接受日期: 2009-08-19

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

722S 型分光光度计(上海精密科学仪器厂)。

十二烷基二甲基苄基氯化铵(DDBAC)溶液: 0.01mol/L ; NH_4SCN 溶液: 0.01mol/L ; 汞(II)标准储备溶液: 1g/L , 将 1.354g 二氯化汞溶解于水, 用水准确地稀释至 1L , 摇匀, 使用时稀释为 $50\mu\text{g/mL}$ 的工作液; 其他金属离子标准溶液按文献[12]配制成 1g/L , 使用时稀释为 $50\mu\text{g/mL}$; 缓冲溶液($\text{pH} 1.0\text{—}7.0$)按文献[12]配制。

所用试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

于 25mL 磨口比色管中, 加入一定量的 Hg^{2+} 标准溶液、 0.01mol/L 硫氰酸铵(NH_4SCN)溶液、 0.01mol/L 十二烷基二甲基苄基氯化铵(DDBAC)溶液, 用蒸馏水稀释至 10.0mL , 充分振荡, 静置一段时间后移取下层盐水相 1.00mL 于 25mL 另一支磨口比色管中, 加入 $1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 2-(5-溴-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚(5-Br-PADAP)乙醇溶液 1.50mL 、 0.1mol/L 硼砂溶液 3.00mL 、 10% TritonX-100 溶液 0.50mL , 显色定容后在波长为 565nm 处以试剂为空白测定 Hg^{2+} 的含量^[13]; 或者将过滤得到的沉淀用 2.0mL 乙醇溶解, 定容到 10.0mL , 静置片刻后, 移取 1.00mL 于 25mL 磨口比色管中, 用同样的方法显色定容后测定浮选固相中 Hg^{2+} 的含量, 计算浮选率 $E(\%)$ 。其他金属离子的光度测定方法见文献[13]。

3 结果与讨论

3.1 NH_4SCN 用量对汞(II)浮选率的影响

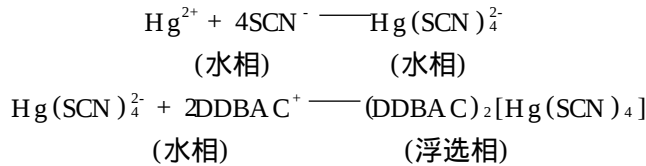
固定 Hg^{2+} 的用量为 $50\mu\text{g}$, 0.01mol/L DDBAC 溶液的用量为 0.50mL , 试验了 0.01mol/L NH_4SCN 溶液用量对 Hg^{2+} 浮选率的影响。结果表明, 无 NH_4SCN 存在时, Hg^{2+} 的浮选率为 0, 这是因为仅以简单离子形式存在的 Hg^{2+} 不能被浮选。随着 NH_4SCN 溶液用量的增加, Hg^{2+} 的浮选率随之增加, 当 NH_4SCN 溶液的用量为 0.10mL 时, Hg^{2+} 的浮选率增加到 66.1% , 当 NH_4SCN 的用量达到 0.20mL 时, Hg^{2+} 的浮选率达 100% , 继续增加 NH_4SCN 的用量, Hg^{2+} 的浮选率仍保持不变。为确保 Hg^{2+} 被完全浮选, 本实验中 0.01mol/L NH_4SCN 溶液选择为 0.30mL 。

3.2 DDBAC 用量对汞(II)浮选率的影响

固定 Hg^{2+} 的用量为 $50\mu\text{g}$, 0.01mol/L NH_4SCN 溶液的用量为 0.30mL , 0.01mol/L DDBAC 溶液用量对 Hg^{2+} 浮选率的影响见图 1。从图 1 可知, Hg^{2+} 的浮选率随着 DDBAC 溶液用量的增加而增加。当无 DDBAC 存在时, Hg^{2+} 的浮选率为 0, 这是因为无三元缔合物 $(\text{DDBAC})_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 沉淀生成而使 Hg^{2+} 不能被浮选。当 DDBAC 溶液的用量为 0.10mL 时, Hg^{2+} 的浮选率为 65.3% , 当 DDBAC 溶液的用量达到 0.40mL 时, Hg^{2+} 完全被浮选, 继续增加 DDBAC 的用量, Hg^{2+} 的浮选率保持不变。为确保 Hg^{2+} 被完全浮选, 本实验中选择 0.01mol/L DDBAC 的用量为 0.50mL 。

3.3 汞(II)的浮选机理

由上述试验结果可知, 只有当 NH_4SCN 溶液和 DDBAC 溶液同时存在时, Hg^{2+} 才能和它们形成不溶于水的三元缔合物而被浮选。由此可推测 Hg^{2+} 被浮选的机理为: Hg^{2+} 与 SCN^- 反应生成 $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 络阴离子, $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 与在水溶液中以阳离子形式存在的 DDBAC^+ 结合生成疏水性的 $(\text{DDBAC})_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 三元缔合物, 因而 Hg^{2+} 被浮选。



3 4 酸度对不同金属离子浮选率的影响

固定金属离子的加入量为 50μg, 0.01mol/L NH₄SCN 溶液用量为 0.30mL, 0.01mol/L DDBAC 溶液用量为 0.50mL, 分别试验了酸度对 Hg²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ 浮选率的影响(见图 2)。由图 2 可知, 在 pH= 1.0~5.0 时, Hg²⁺ 的浮选率不受酸度的影响, 均保持 100%。而 Zn²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ 在 pH= 5.0 时浮选率均较低(低于 10%)。因此, 控制一定的酸度(pH= 5.0), 可使 Hg²⁺ 与 Zn²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ 得到分离。

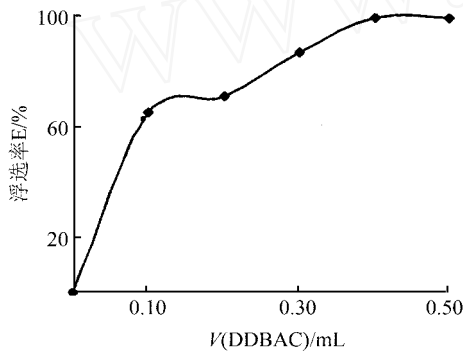


图 1 DDBAC 用量对 Hg²⁺ 浮选率的影响

Hg²⁺: 50μg; NH₄SCN (0.01mol/L): 0.30mL; DDBAC: 0.01mol/L。

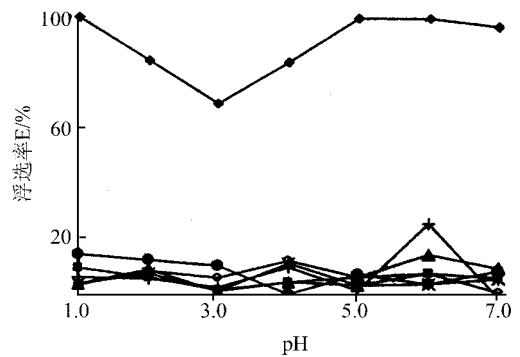


图 2 酸度对不同金属离子浮选率的影响

各种离子加入量: 50μg; DDBAC (0.01mol/L): 0.5mL; NH₄SCN (0.01mol/L): 0.30mL。

—— Hg²⁺; ■—— Zn²⁺; ▲—— Cd²⁺; ○—— Mn²⁺;
* ——Ni²⁺; ●——Co²⁺; + ——Fe²⁺。

3 5 分离试验

在选定的条件下, 分别试验了合成试样二元体系及多元体系中 Hg²⁺ 与常见离子 Zn²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ 的分离。结果如表 1, 表 2。

表 1 两种离子之间的分离(pH= 5.0)

混合离子	金属离子加入量(μg)		水相中金属离子含量(μg)		浮选率 E (%)	
	Hg	Me	Hg	Me	Hg	Me
Hg ²⁺ -Zn ²⁺	50	100	0	97.9	100	-2.1
	50	200	0.2	207.2	99.6	3.6
	50	500	0.3	507.2	99.4	1.4
Hg ²⁺ -Cd ²⁺	50	100	0.3	105.7	99.4	5.7
	50	200	0	201.5	100	0.8
	50	500	0.2	477.2	99.6	-4.6
Hg ²⁺ -Mn ²⁺	50	100	0.1	108.6	99.8	8.6
	50	200	0.2	216.8	99.6	8.4
	50	500	0.3	539.6	99.4	7.9
Hg ²⁺ -Ni ²⁺	50	100	0	102.7	100	2.7
	50	200	0.4	197.2	99.2	-1.4
	50	500	0	467.0	100	-6.6
Hg ²⁺ -Co ²⁺	50	100	0.2	97.8	99.6	-2.2
	50	200	0	201.6	100	0.8
	50	500	0.3	457.9	99.4	-8.4
Hg ²⁺ -Fe ²⁺	50	100	0	91.5	100	-8.5
	50	200	0.4	216.7	99.2	8.4
	50	500	0.2	542.5	99.6	8.5

注: Me 表示除 Hg²⁺ 以外的其他金属离子。

表 2 多种离子混合液中汞(II)的分离(pH=5.0)

合成试样序号	1	2	3	4
汞(II)加入量(μg)	50.0	100.0	500.0	1000.0
Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 加入量(μg)	30.0	50.0	200.0	300.0
测得固相中汞(II)的含量(μg)	54.4	98.1	518.2	960.0
汞(II)的浮选率 E (%)	108.8	98.1	103.6	96.0

表 1、表 2 的分离试验结果表明: 控制 pH=5.0, 硫氰酸铵-十二烷基二甲基苄基氯化铵-水体系能使 Hg^{2+} 与 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 等离子得到较好的分离, 浮选率为 96.0%—108.8%。汞与镉、锌均是元素周期表 IIB 族元素, 化学性质相近, 用一般的方法较难使它们分离, 用该体系却能使 Hg^{2+} 与 Zn^{2+} , Cd^{2+} 得到较好的分离。可见, 该体系的研究对于建立从上述元素混合液中分离富集汞(II)的新方法是一项很有实际意义的工作, 因而具有一定的实用价值。

参考文献

- [1] 李全民, 张志洁, 耿新华等. 氯化钠-碘化钾-丙醇体系萃取分离汞[J]. 应用化学, 2001, 18(3): 241—243
- [2] Soliman E M, Saleh M B, Ahmed S A. A luminol modified by Dimethyl Sulfoxide as a New Selective Solid Phase Extractor for Separation and Preconcentration of Inorganic Mercury(II) [J]. *Talanta*, 2006, 69(1): 55—60
- [3] 王献科, 李玉萍, 李莉芬. 液膜分离富集、测定痕量汞[J]. 工业水处理, 2000, 20(9): 33—35
- [4] 李步海, 黄东红. PEG2000-盐-水非有机溶剂液-固萃取体系[J]. 化学试剂, 1991, 13(4): 205—207
- [5] Chen X G, Li G B, Hu Z D. Determination of Microamounts of Palladium(II) by Extraction Method Without Usual Organic Solvents[J]. *Microchimica Acta*, 1996, 122(1—2): 143—148
- [6] 刘菁, 孙小梅, 沈静茹等. 吐温 80-盐-水体系的液-固萃取光度法测定钴[J]. 分析试验室, 2000, 19(5): 31—33
- [7] 温欣荣, 林穗云. 氯化钠存在下碘化钾-罗丹明 B-水体系浮选分离铋(III)的研究[J]. 光谱实验室, 2004, 21(1): 73—75
- [8] Li Q M, Xing Y, Shen Y Y. Flotation Separation of Lead with Sodium Nitrate-Potassium Iodide-Cetyltrimethyl Ammonium Bromide System [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2002, 49(4): 535—538
- [9] 温欣荣. 硝酸钠-硫氰酸铵-十六烷基三甲基氯化铵-水体系浮选分离铅(II) [J]. 应用化学, 2003, 20(2): 171—174
- [10] 朱锡海. 泡沫分离技术[J]. 分析化学, 1980, 8(3): 280—284
- [11] 徐其亨, 刘绍璞. 浮选-吸光光度法[J]. 理化检验(化学分册), 1984, 20(4): 48—51
- [12] 常文保, 李克安. 简明分析化学手册[M]. 北京: 北京大学出版社, 1981. 240—243, 262—265
- [13] 潘教麦, 陈亚森, 严恒太. 显色剂及其在冶金分析中的应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981

Flotation Separation of Mercury (II) by Ammonium Thiocyanate-Dodecyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride-Water System

TU Chang-Qing WEN Xin-Rong

(College of Chemistry and Environment, Jiangying University, Meizhou, Guangdong 514015, P. R. China)

Abstract The flotation separation behaviour of $\text{Hg}(\text{II})$ by ammonium thiocyanate-dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride-water system and the conditions for the separation of mercury (II) with other metal ions were studied. With 0.30 mL of 0.01 mol/L NH_4SCN solution and 0.50 mL of 0.01 mol/L dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride (DDBAC) solution, the water-insoluble ternary association complex of $(\text{DDBAC})_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ was formed and floated above water phase and formed liquid-solid phases with clear interface, which was separated from Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} at pH=5.0. This method has been used for the flotation separation of trace Hg^{2+} in synthetic water samples and the flotation yield was 96.0%—108.8%.

Key words Mercury (II); Flotation Separation; Ammonium Thiocyanate; Dodecyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride