

铁(III)的三元离子缔合物与镓(III)、铋(III)、 铈(III)和铟(III)的浮选分离^①

宋世林 司学芝^a 马万山^②

(信阳师范学院化学化工学院 河南省信阳市长安路 237 号 464000)

^a河南工业大学化学化工学院 郑州市 450052

摘要 分光光度法研究了四丁基溴化铵-硫氰酸铵体系浮选分离和富集 Fe(III) 的行为及与一些金属离子分离的条件。结果表明,在一定条件下,能使 Fe(III) 与 Ga(III), Bi(III), Rh(III) 和 In(III) 分离。

关键词 铁; 四丁基溴化铵; 硫氰酸铵; 浮选分离

中图分类号: O652.6; O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-1782-04

1 引言

铁是自然界中分布最广泛的常见元素之一,所以在对试样中的金属离子进行分析测试时,铁的干扰经常存在。萃取分离是消除干扰最有效的方法之一,传统的萃取分离铁主要是用不溶于水的二甲苯、乙醚、三氯甲烷等有毒的有机溶剂作萃取溶剂,不但对操作人员身体伤害大,还会严重污染环境,所以应用上受到限制。利用非有机溶剂进行液-固浮选体系分离金属离子的方法由于分离效率高和不污染环境等特点,近年来受到人们的重视^[1-3],但铁的浮选分离体系未见报道。本文研究发现,当硫氰酸铵和四丁基溴化铵(TBAB)同时存在时,Fe(III)与SCN⁻生成的[Fe(SCN)₄₋₆]^{[(4-6)-3]-}阴离子能和四丁基溴化铵阳离子(TBAB⁺)形成不溶于水的三元缔合物[Fe(SCN)₄₋₆][TBAB]₁₋₃,在少量硫酸铵存在下,此三元缔合物可浮于水相上层形成界面清晰的液-固两相,Fe(III)被定量浮选,而Ga(III)、Bi(III)、Rh(III)和In(III)不被浮选,可实现Fe(III)与这些离子的定量分离,对合成水样中的铁进行分离和测定,结果满意。该浮选分离体系简单,操作简便,分离成本低,不污染环境,在微量Fe(III)离子的分离和富集分析中有一定的实用价值。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

UV-754 型分光光度计(上海第三分析仪器厂);pHS-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

硫氰酸铵溶液(0.1 mol/L,北京化工厂);四丁基溴化铵(TBAB)溶液(1.0×10⁻² mol/L,上海贺宝化工有限公司);硫酸铵(天津市化学试剂三厂);金属离子标准溶液:按文献[4]配制;克拉克-布鲁斯缓冲溶液:pH 1—5,按文献[5]配制。

所有试剂均为分析纯。实验用水为蒸馏水。

① 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2006150023)

② 联系人,电话:(0376) 6390702; E-mail: mawansxy@126.com

作者简介:宋世林(1964—),男,河南省光山县人,副教授,硕士,主要研究方向为金属离子的分离与富集工作。

2.2 实验方法

于 25mL 磨口比色管中,加入一定量金属离子标准溶液、硫酸铵、硫氰酸铵溶液和 TBAB 溶液,用克拉克-布鲁斯缓冲溶液调节 pH 并定容至 10mL。充分振荡,静置至液固完全分相,过滤,用邻二氮菲光度法测定滤液中 Fe(III) 的含量^[6],计算 Fe(III) 的浮选率。其他金属离子按文献[6]中相应的分光光度法测定。

3 结果与讨论

3.1 硫氰酸铵浓度对 Fe()浮选的影响

固定 Fe(III)、TBAB 和硫酸铵的浓度分别为 $20\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ 和 $0.1\text{g}/\text{mL}$,实验硫氰酸铵浓度对 Fe(III) 浮选率的影响,结果见图 1,表明无硫氰酸铵时 Fe(III) 不被浮选。Fe(III) 的浮选率随硫氰酸铵浓度的增加而增大,当硫氰酸铵的浓度达到 $5.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{L}$ 以上时,Fe(III) 的浮选率达到 97.1% 以上。再增加硫氰酸铵浓度,经过多次平行测定,Fe(III) 的平均浮选率都在 97.1%—98.2% 范围内波动,实验中选择硫氰酸铵浓度为 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.2 TBAB 浓度对 Fe()浮选的影响

固定 Fe(III)、硫氰酸铵和硫酸铵的浓度分别为 $20\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{L}$ 和 $0.1\text{g}/\text{mL}$,实验 TBAB 浓度对 Fe(III) 浮选的影响,结果见图 2,表明无 TBAB 时 Fe(III) 不被浮选。Fe(III) 的浮选率随 TBAB 浓度的增加而增大,当 TBAB 的浓度达到 $7.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ 以上时,Fe(III) 的浮选率达到 97.1% 以上。再增加 TBAB 浓度,经过多次平行测定,Fe(III) 的平均浮选率都在 97.1%—98.2% 范围内波动,实验中选择 TBAB 的浓度为 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ 。

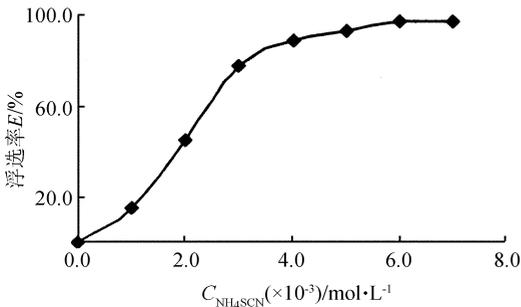


图 1 硫氰酸铵浓度对 Fe(III) 浮选的影响

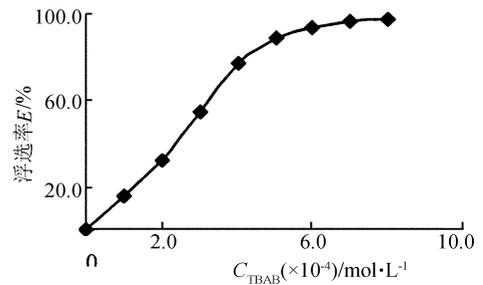


图 2 四丁基溴化铵浓度对 Fe(III) 浮选的影响

从上述实验结果可知,只有当四丁基溴化铵和硫氰酸铵二者同时存在时,Fe(III) 才能被浮选,根据 Fe(III) 及四丁基溴化铵的化学性质初步推测浮选机理可能是:四丁基溴化铵(TBAB)在水溶液中离解成带正电荷的 TBAB^+ ,Fe(III) 能与 SCN^- 生成带负电荷的 $[\text{Fe}(\text{SCN})_{4-6}]^{[(4-6)-3]-}$, TBAB^+ 和 $[\text{Fe}(\text{SCN})_{4-6}]^{[(4-6)-3]-}$ 可以结合成不溶于水的三元缔合物 $[\text{Fe}(\text{SCN})_{4-6}][\text{TBAB}]_{1-3}$ 而被浮选。

3.3 无机盐对 Fe()浮选的影响

实验结果表明,Fe(III) 形成的水不溶性缔合物 $[\text{Fe}(\text{SCN})_{4-6}][\text{TBAB}]_{1-3}$ 与水分相较慢,需要放置一定时间才能完全分相,为了促进分相,根据盐析作用的原理,分别实验了硝酸钠、氯化钠和硫酸铵对分相的影响,这 3 种无机盐都能促进分相,但大量氯化钠的存在使 Fe(III) 的浮选率低于 97.1%,硫酸铵和硝酸钠对 Fe(III) 的浮选率基本没有影响,质量相同时,硫酸铵的分相能力大于硝酸钠。10mL 中加入 1.0g 硫酸铵能使液-固较快分相,过滤也较容易。

3.4 酸度对不同金属离子浮选的影响

固定各种金属离子的浓度为 $20\mu\text{g}/\text{mL}$, 按上述选定的条件分别实验酸度对各种金属离子浮选的影响。结果表明, 在 $\text{pH } 1.0\text{--}4.0$ 溶液中, Fe(III) 的浮选率均达到 97.1% 以上, 而 Ga(III) 、 Rh(III) 和 In(III) 基本不被浮选。在 $\text{pH } 1.0\text{--}2.8$ 溶液中 Bi(III) 基本不被浮选, 综合考虑, 实验酸度控制在 $\text{pH } 2.0$ 左右为宜。

3.5 合成试样中 Fe() 的分离

在上述选定的条件下, 分别实验了合成试样二元及多元体系中 Fe(III) 与其他金属离子分离的情况, 结果见表 1 和表 2。从表 1 和表 2 的分离测定数据 (3 次平行测定的平均值) 看出, 本体系能使 Fe(III) 与 Ga(III) 、 Bi(III) 、 Rh(III) 和 In(III) 离子得到很好的分离。

表 1 二元混合体系中金属离子的分离和测定结果 ($n=3$)

二元混合离子溶液	金属离子加入量 (μg)		水相中测得的金属离子量 (μg)		浮选率 (%)	
	Fe	Me	Fe	Me	Fe	Me
$\text{Fe(III)}-\text{Ga(III)}$	200	400	5.5	383.5	97.3	4.1
	200	800	4.4	758.2	97.8	5.2
$\text{Fe(III)}-\text{Bi(III)}$	200	400	5.9	388.1	97.1	3.0
	200	800	5.0	783.4	97.5	2.1
$\text{Fe(III)}-\text{Rh(III)}$	200	400	3.8	384.3	98.1	3.9
	200	800	4.3	771.0	97.9	3.6
$\text{Fe(III)}-\text{In(III)}$	200	400	5.7	389.2	97.2	2.7
	200	800	4.1	773.8	98.0	3.3

注: Me 表示除 Fe(III) 以外的其他金属离子。

表 2 多元混合体系中金属离子的分离和测定结果

Fe(III) 与 4 种金属离子混合溶液	金属离子加入量 (μg)	水相中测得的金属离子量 (μg)	浮选率 (%)
Fe(III)	200	5.3	97.4
Ga(III)	600	565.6	5.7
Bi(III)	600	582.5	2.9
Rh(III)	600	579.7	3.4
In(III)	600	575.0	4.2

3.6 干扰试验

分离测定 $20\mu\text{g}/\text{mL}$ Fe(III) , 将测定的相对误差控制在 $\pm 5\%$ 以内时, 610 倍的 Bi(III) ; 470 倍的 In(III) ; 420 倍的 Rh(III) ; 390 倍的 Ga(III) 不干扰。

4 结论

建立了从 Ga(III) 、 Bi(III) 、 Rh(III) 和 In(III) 离子混合液中分离和富集 Fe(III) 的新体系, 该体系不仅对 Fe(III) 的浮选率高, 而且体系简单, 不污染环境, 操作简便, 费用低廉, 是一种分离和富集铁的新方法, 在分析化学领域将有很好的应用前景。

参考文献

- [1] 涂常青, 温欣荣. 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)[J]. 光谱实验室, 2010, 27(2): 598—601.
- [2] 马万山, 同学芝, 李玉玲等. KI -溴化十六烷基吡啶-水体系浮选分离铂(IV)的研究[J]. 分析试验室, 2010, 29(7): 26—28.
- [3] 涂常青. 氯化钠-硫氰酸铵-丁基罗丹明 B 体系浮选分离汞(II)的研究[J]. 冶金分析, 2010, 30(6): 45—49.
- [4] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册: 第二分册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982. 7—9.
- [5] 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. 262—264.
- [6] 马钦科. Z. 元素的分光光度测定[M]. 郑用照, 任奇钰, 冯克聪等译. 北京: 地质出版社, 1983. 269—273.

Flotation Separation of Fe(III) from Ga(III), Bi(III), Rh(III) and In(III) with Ternary Association Complex

SONG Shi-Lin Si Xue-Zhi^a MA Wan-Shan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang, Henan 464000, P. R. China)

^a(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450052, P. R. China)

Abstract The behaviors of flotation separation and enrichment of Fe(III) were investigated by spectrophotometry with tetrabutyl ammonium bromide-NH₄SCN system, and the conditions of separation from some metal ions were studied. Fe(III) can be separated completely from Ga(III), Bi(III), Rh(III) and In(III) under some conditions.

Key words Ferrum; Tetrabutyl Ammonium Bromide; NH₄SCN; Flotation Separation

拟向作者赠送书刊的通知

——致本刊 2011 年各期每篇论文作者的联系人

各有关联系人同志:

《光电光谱分析》、《邮票上的光谱学和化学史》等书刊是我们编辑出版的两套丛书(外一本),如果你认为对你有参考价值的话,可以赠送你两套又一本,或其中一套或一本(邮资自付,可用邮票支付),有意者来信告知收件人和详细地址,同时将邮票放在挂号信中寄来。

联系地址:北京市延庆石河营东街 10 号楼 201 室 光谱实验室编辑部 何霜, 邮政编码: 102100, 电话: (010) 52513126, 电子信箱(E-mail): gpss@chinajournal.net.cn。

光谱实验室编辑部

这套书刊的内容简介如下:

1 《光电光谱分析》, 共 4 册, 16 开, 1236 页, 净重 1.7kg, 原价 110 元。只收邮资 11 元, 含挂号费。

第 1 册: 光电光谱分析原理, 30 万字。论述了光电光谱分析的特点和应用范围、激发光源、分光系统、接收系统、计算机、定量分析方法、数据处理等。主要执笔者为南开大学翁永和教授。原价每册 20 元。

第 2 册: 光电光谱仪, 70 万字。介绍了国产的和进口的(美、英、日、德、瑞士等国)光电光谱仪的仪器结构、特点、功能、软件、日常操作等。由各个公司提供材料, 主要执笔者有长城铝业公司金海泉高级工程师、贵阳钢厂李锦光高级工程师、华山机械厂郝庚民高级工程师、天津师范大学高宝岩副教授、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、大连耐酸泵厂王春德高级工程师、钢铁研究总院谢荣厚教授等。原价每册 40 元。

第 3 册: 光电光谱分析方法和应用, 65 万字。其中有钢铁分析、有色金属分析、地质物料分析、化工环保试样分析、同位素分析等。主要执笔者由钢铁研究总院韦雅文高级工程师、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师、河南岩石矿物测试中心陈方伦高级工程师、北京铀矿地质研究所谭世源高级工程师、复旦大学杨之昌教授等。原价每册 35 元。

第 4 册: 附录。光电光谱分析简明手册, 20 万字。介绍了从事光电光谱分析常用的物理-化学常数, 常用分析线波长, 谱线和背景干扰状况, 试样化学处理方法, 计量单位的换算等。由沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师编写, 中国科学院物理研究所赵玉珍研究员等审校。原价每册 15 元。

本书(增刊)比较全面地总结了三十年来我国光电光谱分析工作的经验, 比较集中地反映了各种高新技术和电子计算机在光谱分析中的应用, 是理论与实际密切结合并兼有手册性的著作。

2 《邮票上的光谱学和化学史》, 共 4 册, 16 开, 658 页, 净重 1.4kg, 原价 200 元。只收邮资 10 元, 含挂号费。

1. 《邮票上的光谱学和化学史》, 周开亿等编, 科学出版社 1991 年出版, 16 开, 158 页, 附有 67 个国家和地区的彩色邮票(复印件, 下同) 176 枚, 原价每册 10 元。

2. 《邮票上的化学、光学和光谱学史》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2006 年第 1 期彩色抽印本(收藏本), 16 开, 64 页, 附有 77 个国家和地区的彩色邮票 314 枚, 原价每册 30 元。

3. 《邮票上的科学家——佼佼者之路》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2007 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本), 16 开, 196 页, 附有 91 个国家和地区的彩色邮票 533 枚, 原价每册 70 元。

4. 《邮票上的杰出科学家》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2008 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本), 16 开, 240 页, 附有 104 个国家和地区的彩色邮票 515 枚, 原价每册 90 元。

3 《数理统计在化学、光谱分析中的应用》, 纳利莫夫著, 余生等译, 16 开, 396 页, 净重 270g, 原价每册 10 元。只收邮资 5 元, 含挂号费。