

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0972.2012.03.021

铁与钒、铱、铂和钌的浮选分离研究

郭 鹏^{1*}, 司学芝², 王玉玲¹

(1. 信阳师范学院 化学化工学院, 河南 信阳 464000;

2. 河南工业大学 化学化工学院, 河南 郑州 450052)

摘 要: 在水溶液中, 铁(III) 与四丁基溴化铵和硫氰酸钾能够生成不溶于水的 $[\text{Fe}(\text{SCN})_6][\text{TBAB}]_3$ 三元缔合物. 当加入硫酸铵后, 该三元缔合物浮于水相上层形成界面清晰的液-固两相. 通过浮选, Fe(III) 可以与 V(V), Ir(IV), Pt(IV) 和 Ru(III) 定量分离. 当溶液中四丁基溴化铵和硫氰酸钾的浓度分别为 0.8 mmol/L 和 7.0 mmol/L 时, Fe(III) 的浮选率达到 98.2% 以上.

关键词: 铁; 四丁基溴化铵; 硫氰酸钾; 浮选分离

中图分类号: O652.62 文献标志码: A 文章编号: 1003-0972(2012)03-0364-03

Flotation Separation of Fe(III) from V(V), Ir(IV), Pt(IV) and Ru(III) GUO Peng^{1*}, SI Xue-zhi², WANG Yu-ling¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: In the aqueous solutions Fe(III) combines with tetrabutyl ammonium bromide and KSCN into a ternary ion association precipitate $[\text{Fe}(\text{SCN})_6][\text{TBAB}]_3$. In the presence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, the precipitate was floated well on the surface of water phase to make the system to divide into liquid phase and solid phase with a distinct boundary layer. Fe(III) could be quantitatively separated from V(V), Ir(IV), Pt(IV) and Ru(III) by floatation. And 98.2% floatation percentage of Fe(III) were obtained when the concentrations of tetrabutyl ammonium bromide and KSCN in solution were 0.8 mmol/L and 7.0 mmol/L, respectively.

Key words: ferrum; tetrabutyl ammonium bromide; KSCN; flotation separation

0 引言

在对较复杂组成的试样中低含量金属离子分析测试前, 为了提高测定方法的选择性和灵敏度, 往往要预先进行分离和富集. 萃取分离金属离子, 因其所用设备简单和操作方便, 而是经常使用的方法之一. 自然界中铁的分布极其广泛, 所以在化学分析领域, 消除铁对其他金属离子测定的干扰是分析工作者经常面临的问题. 利用苯、二甲苯、乙醚和甲基异丁基酮等易挥发和有毒的有机溶剂萃取分离铁是常用的传统方法^[1], 但这会对环境造成严重污染和损害分析人员的健康. 因此, 寻求铁的绿色分离方法具有重要意义. 利用金属离子与对环境友好的试剂生成难溶于水的三元缔合物进行液-固

浮选分离金属离子的方法, 因为不污染环境且分离效果好, 从而受到人们的重视, 例如: 温欣荣利用 Hg^{2+} 与硫氰酸铵和罗丹明 6G 生成难溶于水的 $(\text{Rh6G})_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 三元缔合物进行液-固体系浮选分离 Hg^{2+} , 可以使 Hg^{2+} 与 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 有效分离^[2]. 涂常青利用 Zn^{2+} 与硫氰酸铵和十二烷基二甲基苄基氯化铵生成难溶于水的 $(\text{DDBAC})_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]$ 三元缔合物进行液-固体系浮选分离 Zn^{2+} , 可以使 Zn^{2+} 与 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 有效分离^[3]. 还有曹书勤、李玉玲等也作了这方面的研究^[4-5]. 但对于 Fe(III) 与 V(V)、Ir(IV)、Pt(IV) 和 Ru(III) 的这种浮选分离有关研究未见报道. 利用 Fe(III) 与四

收稿日期: 2012-03-16; 修订日期: 2012-05-02; * . 通讯联系人, E-mail: pengguo747@sina.com

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2006150023); 信阳师范学院校级教改项目(2009063)

作者简介: 郭鹏(1972-), 男, 河南潢川人, 副教授, 硕士, 主要从事分析化学的教学与研究工作.

丁基溴化铵和硫氰酸钾反应形成难溶于水的三元缔合物可定量浮选富集 Fe(III), 而 V(V)、Ir(IV)、Pt(IV) 和 Ru(III) 因不能生成难溶缔合物留在水溶液中, 从而达到这四种离子与 Fe(III) 分离. 对合成水样里的 Fe(III) 与 V(V)、Ir(IV)、Pt(IV)、Ru(III) 进行了浮选分离和测定, 取得了很好的效果. 该分离体系简单, 成本较低且操作简便, 是绿色的析相分离方法.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

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

硫酸铵; 四丁基溴化铵 (TBAB) 溶液, 1.0×10^{-2} mol/L; 硫氰酸钾溶液, 0.1 mol/L; Fe(III) 标准溶液 (1 g/L), 准确称取 0.250 g 金属铁, 用 10 mL 1:1 硝酸溶解, 溶解完全后加热除去二氧化氮, 冷却后定量移入 250 mL 容量瓶中定容; 其他金属离子标准溶液按文献 [1] 配制. 所有试剂均为分析纯, 水为去离子水.

1.2 实验方法

在有刻度的比色管中, 加入一定量的金属离子标准溶液、硫氰酸钾溶液、四丁基溴化铵溶液和硫酸铵固体, 细心调节溶液的 pH 并定容至 10 mL. 充分摇荡后静置至固-液完全分相, 然后过滤, 以邻二氮菲为显色剂, 分光光度法检测滤液中的 Fe(III) [6], 计算 Fe(III) 的浮选率. V(V)、Ir(IV)、Pt(IV) 和 Ru(III) 按文献 [6] 介绍的光度法测定.

2 结果与讨论

2.1 硫氰酸钾的浓度对 Fe(III) 浮选的影响

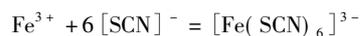
硫酸铵、四丁基溴化铵和 Fe(III) 的浓度选定 100 g/L、0.8 mmol/L 和 10 mg/L, 考察了硫氰酸钾对 Fe(III) 浮选效率的影响. 由实验结果可知, 无硫氰酸钾时 Fe(III) 不能浮选. 随着硫氰酸钾浓度增加, Fe(III) 的浮选率增大, 硫氰酸钾增至 6.0 mmol/L 以上时, Fe(III) 的浮选率达到 98.2% 以上. 在分离实验时, 固定硫氰酸钾的浓度为 7.0 mmol/L.

2.2 四丁基溴化铵浓度对 Fe(III) 浮选的影响

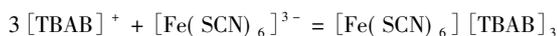
硫酸铵、四丁基溴化铵和 Fe(III) 的浓度选定为 100 g/L、8.0 mmol/L 和 10 mg/L, 考察了四丁基溴化铵对 Fe(III) 浮选效率的影响. 实验结果表明,

无四丁基溴化铵时, Fe(III) 不能浮选. 四丁基溴化铵浓度增加, Fe(III) 的浮选率增大, 四丁基溴化铵增至 0.7 mmol/L 以上时, Fe(III) 的浮选率达到 98.2% 以上. 在分离实验时, 固定四丁基溴化铵的浓度为 8.0 mmol/L.

上述实验结果表明, 四丁基溴化铵和硫氰酸钾同时存在 Fe(III) 才能被浮选, 说明难溶物质应是 TBAB^+ 与 SCN^- 和 Fe(III) 生成的三元缔合物, 则浮选机理应该是:



水相 水相



水相 浮选相

2.3 硫酸铵对 Fe(III) 浮选的影响

不溶性缔合物 $[\text{Fe}(\text{SCN})_6][\text{TBAB}]_3$ 与水相比较慢, 需经放置较长时间, 方能实现完全分相. 根据盐析作用促进分相的原理, 分别考察了氯化钠、硫酸铵和硝酸钠对分相的影响, 这三种盐都可促进分相, 但氯化钠降低了 Fe(III) 的浮选率, 硫酸铵和硝酸钠对 Fe(III) 的浮选率却基本没有影响. 加入相同质量的硝酸钠和硫酸铵进行比较, 则发现硫酸铵的分相效果最好. 分离实验最终选定硫酸铵作为盐析剂, 10 mL 溶液中加入 1.0 g 硫酸铵能使液-固快速分相, 过滤也容易.

2.4 酸度对不同金属离子浮选的影响

在前述优化的条件下, 考察了溶液酸度对各种金属离子浮选的影响. 结果表明, 当溶液的 pH 值在 0.7~4.0 范围内时, Fe(III) 的浮选率都保持 98.2% 以上, 而 V(V)、Ir(IV)、Pt(IV) 和 Ru(III) 的浮选率都在 3.5% 以下, 分离实验中固定溶液 pH 值为 2.

2.5 合成试样中 Fe(III) 的分离

在上述选定的条件下, 对二元和多元合成试样中的 Fe(III) 与 V(V)、Ir(IV)、Pt(IV) 和 Ru(III) 离子进行了浮选分离实验, 分离测定的数据见表 1 和表 2, 从两个表中的数据看出, 该浮选体系可使 Fe(III) 与 V(V)、Ir(IV)、Pt(IV) 和 Ru(III) 得到有效分离.

2.6 干扰实验

相对误差在 $\pm 5\%$ 以内时, 分离测定 20 mg/L Fe(III), 390 倍的 Ir(IV)、520 倍的 V(V)、280 倍的 Ru(III)、330 倍的 Pt(IV) 不干扰.

表1 二元混合体系中金属离子的分离和测定结果

Tab.1 Results for the separation and determination of metal ion in binary mixture systems

二元混合离子溶液	金属离子加入量/ μg		浮选后水相中金属离子含量/ μg		浮选率/%	
	Fe	Me	Fe	Me	Fe	Me
Fe(III)-V(V)	100	500	1.7	497.4	98.3	0.5
	100	1000	1.5	992.3	98.5	0.8
Fe(III)-Ir(IV)	100	500	1.8	488.5	98.2	2.3
	100	1000	1.2	978.1	98.8	2.2
Fe(III)-Pt(IV)	100	500	0.9	484.4	99.1	3.1
	100	1000	0.7	965.9	99.3	3.4
Fe(III)-Ru(III)	100	500	1.1	485.7	98.9	2.9
	100	1000	1.6	974.2	98.4	2.6

注: Me 表示除 Fe(III) 以外的其他金属离子, 溶液体积为 10 mL.

表2 多元混合体系中金属离子的分离和测定结果

Tab.2 Results for the separation and determination of metal ions in multiple systems

多元混合离子溶液	金属离子加入量/ μg	浮选后水相中金属离子含量/ μg	浮选率/%
Fe(III)	200	3.7	98.2
V(V)	500	494.4	1.1
Ir(IV)	500	486.5	2.7
Pt(IV)	500	482.7	3.5
Ru(III)	500	485.1	3.0

注: 混合溶液体积为 10 mL.

3 结论

四丁基溴化铵和硫氰酸钾可与 Fe(III) 形成不溶于水的三元缔合物, V(V), Ir(IV), Pt(IV) 和 Ru(III) 离子不能生成不溶于水的物质, 据此, 可以使 Fe(III) 与 V(V), Ir(IV), Pt(IV) 和 Ru(III) 得

到很好的分离, 在分离的同时也可以使试样中微量的铁有效富集, 这是一种价廉、绿色、简便分离富集铁的好方法, 在分析化学领域将具有潜在的应用价值.

参考文献:

- [1] 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, 207-208.
- [2] 温欣荣, 涂常青. 氯化铵-硫氰酸铵-罗丹明 6G 液-固体系浮选分离汞(II) [J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(9): 1090-1091.
- [3] 涂常青, 温欣荣. 氯化钠-硫氰酸铵-十二烷基二甲基苄基氯化铵体系浮选分离测定锌(II) [J]. 冶金分析, 2008, 28(10): 64-67.
- [4] 曹书勤, 司学芝, 钟黎, 等. 四丁基溴化铵-碘化钾-铟(III) 三元缔合物浮选分离铟的研究 [J]. 冶金分析, 2011, 31(6): 77-80.
- [5] 李玉玲, 沈久明, 汪玲, 等. 钼与铈、钨、钽和镓的浮选分离研究 [J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2010, 23(1): 131-133.
- [6] 马钦科 Z. 元素的分光光度测定 [M]. 郑用熙, 任奇钰, 冯克聪, 等译. 北京: 地质出版社, 1983: 269-273.

责任编辑: 张建合