

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0972.2012.02.024

邻二氮菲-正丙醇-硫酸铵-抗坏血酸体系 萃取分离和富集 Fe(II)

沈久明^{1*}, 司学芝², 刘梦妹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: 用可见分光光度法研究邻二氮菲-正丙醇-硫酸铵-抗坏血酸体系萃取分离和富集铁的行为及铁与一些金属离子分离的条件. 结果表明, 硫酸铵能使正丙醇的水溶液分成两相, 在分相过程中, 三元络合物 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ 能被正丙醇相完全萃取. 当溶液中正丙醇、邻二氮菲和硫酸铵的浓度分别为 30% (v/v)、 $7.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 和 0.2 g/mL 时, Fe(II) 的萃取率达到 96.6% ~ 98.4%, Co(II)、Au(III)、Ag(I)、Ni(II)、Mg(II)、Cr(III)、Cu(II)、Al(III)、Hg(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 基本不被萃取, 实现了 Fe(II) 与上述金属离子的分离. 对合成水样中铁的分离和测定效果良好.

关键词: 铁; 正丙醇; 邻二氮菲; 萃取分离; 可见分光光度法

中图分类号: O657.32 文献标志码: A 文章编号: 1003-0972(2012)02-0236-03

Enrichment and Extraction Separated of Fe(II) by 1,10-phenanthroline-1-propanol-ammonium Sulphate-ascorbic Acid System

SHEN Jiu-ming^{1*}, SI Xue-zhi², LIU Meng-mei¹

(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: The behavior and conditions of extraction separation and concentration of ferrum from other metal ions by 1,10-phenanthroline-1-propanol-ammonium sulphate system-ascorbic acid were studied with visible spectrophotometry. The results showed that the 1-propanol aqueous solution could be well divided into two phases with the action of ammonium sulphate. The ternary complex $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ could be completely extracted during this process. Fe(II) could be quantitatively separated from Co(II), Au(III), Ag(I), Ni(II), Mg(II), Cr(III), Cu(II), Al(III), Hg(II), Pb(II) and Cd(II) by extraction, and values of extraction rate of Fe(II) reaches the 96.6% ~ 98.4% when the concentrations of 1-propanol, 1,10-phenanthroline and ammonium sulphate in solution are 30% (v/v), $7.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ and 0.20 g/mL, respectively. This method was used to extraction separation and determination of ferrum in the sample of synthetic water with satisfactory results.

Key words: ferrum; 1-propanol; 1,10-phenanthroline; extraction separation; visible spectrophotometry

0 引言

铁的传统萃取分离方法是用难溶于水的硝基苯、二甲苯、三氯甲烷和乙醚等有毒的有机溶剂作萃取溶剂^[1], 萃取分离后, 再用水反萃取到水溶液中才能进行测定. 不但操作麻烦, 还会严重污染环境, 对操作人员身体伤害也较大, 所以不符合绿色化学要求. 丙醇和乙醇的水溶液在一些无机盐的盐

析作用下可以完全分成醇-水两相, 利用这一化学现象进行金属离子的析相绿色萃取分离和富集研究取得了很好的效果, 以此建立了一种新的萃取分离技术^[2-6]. 到目前为止对于铁的析相萃取分离未见报道. 实验发现, 硫酸铵能使正丙醇的水溶液分成两相, 在分相过程中, Fe(II) 与邻二氮菲(phen)和 SO_4^{2-} 生成的 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ 能被正丙醇相完

收稿日期: 2011-07-16; 修订日期: 2011-10-16; * 通讯联系人, E-mail: shenjiuming2005@126.com

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2006150023)

作者简介: 沈久明(1966-), 男, 河南罗山人, 副教授, 硕士, 主要从事分离科学研究.

• 236 •

全萃取,能使 Fe(II) 从 Co(II)、Au(III)、Ag(I)、Ni(II)、Mg(II)、Cr(III)、Cu(II)、Al(III)、Hg(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 离子的混合液中分离。与传统的有机溶剂萃取分离相比,该体系的显著优点是,分离后不用反萃取就可直接用分光光度法测定正丙醇相中的 Fe(II) 含量,所以操作简便,不污染环境,成本低廉。在微量铁的分离和富集分析中有很好的实用价值。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

UV-754 型紫外可见分光光度计,上海第三分析仪器厂; pH-3C 精密 pH 计,上海雷磁仪器厂。

邻二氮菲溶液,浓度 2.0×10^{-2} mol/L; 抗坏血酸溶液,浓度 5% 水溶液; 硫酸铵,固体; 正丙醇; 各种金属离子标准溶液按文献 [1] 配制。所有试剂均为分析纯,水为蒸馏水。

1.2 实验方法

于 25 mL 磨口比色管中,加入一定量金属离子标准溶液、抗坏血酸溶液、邻二氮菲溶液、正丙醇、硫酸铵和氯化钠固体,定容至 10 mL,充分振荡,放置至溶液分成正丙醇-水两相,用分光光度法测定正丙醇相中 Fe(II) 的含量^[7],计算 Fe(II) 的萃取率。其他金属离子的萃取率按文献 [7] 中相应的分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 正丙醇与水溶液分相条件的选择

正丙醇极易溶于水,但一些无机盐可使正丙醇的水溶液分成水和正丙醇两相。考虑 Fe(II) 与其他离子分离的同时又能达到富集的目的,将正丙醇与水的体积比控制为 1:3。3.0 mL 无水乙醇和 7.0 mL 水充分混合后加入硫酸铵为 1.0 g 时,析出正丙醇相体积为 2.65 mL。硫酸铵为 1.5 g 时,析出正丙醇相体积为 2.87 mL。硫酸铵为 2.0 g 时,平行 5 次实验析出正丙醇相体积基本稳定在 2.99 ~ 3.01 mL 之间,实验中选择硫酸铵用量为 2.0 g (0.20 g/mL)。

2.2 邻二氮菲用量对 Fe(II) 萃取的影响

固定 Fe(III)、抗坏血酸、正丙醇、硫酸铵和氯化钠的浓度分别为 0.20 mg/L、0.25%、30% (v/v)、0.20 g/mL 和 0.04 g/mL,考察邻二氮菲用量对 Fe(II) 萃取的影响。结果表明:无邻二氮菲时 Fe(II) 不萃取,随着邻二氮菲用量的增加,Fe(II)

的萃取率随之增加,当邻二氮菲用量达到 6.0×10^{-4} mol/L 时,Fe(II) 的萃取率达到 96.6% 以上,再增加邻二氮菲用量,经 7 次分离和测定,Fe(II) 的萃取率都在 96.6% ~ 98.4% 范围内波动,实验中固定邻二氮菲用量为 7.0×10^{-4} mol/L (注:加入的是 Fe(III) 标准溶液,与抗坏血酸反应后是 Fe(II),所以分离时用 Fe(II) 表述,下同。萃取时水相有轻微的乳化现象出现,但加入少量的氯化钠乳化现象消失)。

2.3 萃取机理的讨论

萃取分离后正丙醇相显红色,水相无色透明。由加入的试剂和 Fe(II) 的化学性质推测萃取机理可能是: Fe(II) 与邻二氮菲 (phen) 生成稳定的红色 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ($K_{\text{稳}} = 10^{21.3}$),带负电荷的 SO_4^{2-} 与带正电荷的 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 生成 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} - \text{SO}_4$ 而被正丙醇相萃取。

2.4 酸度对不同金属离子萃取的影响

在上述选定的条件下,考察了酸度对不同金属离子萃取的影响。结果表明,在 pH 2 ~ 5.5 酸度范围内 Fe(II) 的萃取率都能达到 96.6% 以上,而 Co(II)、Au(III)、Ag(I)、Ni(II)、Mg(II)、Cr(III)、Cu(II)、Al(III)、Hg(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 在此酸度范围内的萃取率基本是在 5% 以下。

2.5 抗坏血酸的作用及用量

邻二氮菲-正丙醇体系只能萃取 Fe(II),当试样中的铁是以 Fe(III) 形式存在时,必须用抗坏血酸将 Fe(III) 还原成 Fe(II),另外抗坏血酸的存在还可防止操作过程中 Fe(II) 被氧化成 Fe(III),10 mL 试液中加入 0.5 mL 5% 的抗坏血酸溶液即可(算成质量比为 0.25%)。

2.6 合成试样分离

在上述选定条件下,分别考察了合成试样二元及多元混合体系中 Fe(II) 与其他离子的分离情况,结果见表 1 和表 2。从表 1 和表 2 的分离测定数据(每个数据都是三次平行测定的平均值)看出,Fe(II) 的萃取率都达到 96.6% ~ 98.4%,而其他金属离子的萃取率都在 5.9% 以下。由此可以看出,本体系能使 Fe(II) 与 Co(II)、Au(III)、Ag(I)、Ni(II)、Mg(II)、Cr(III)、Cu(II)、Al(III)、Hg(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 离子得到很好的分离。需要说明的是:Pb(II) 是生成 PbSO_4 沉淀在水相底部而不被萃取,Ag(I)、Au(III) 和 Hg(II) 被抗坏血酸还原成 Ag、Au 和 Hg 沉淀在水相底部而不被萃取。

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 ions in binary mixture systems

二离子混合	离子加入量/ μg		丙醇相中测出的离子量/ μg		萃取率/%	
	Fe	Me	Fe	Me	Fe	Me
Fe(II) -Co(II)	200	800	194.1	36.3	97.1	4.5
Fe(II) -Au(III)	200	800	193.7	1.5	96.9	0.2
Fe(II) -Ag(I)	200	800	194.6	0.0	97.3	0.0
Fe(II) -Ni(II)	200	800	193.1	40.6	96.6	5.1
Fe(II) -Mg(II)	200	800	196.0	0.2	98.0	0.0
Fe(II) -Cr(III)	200	800	195.3	31.5	97.7	3.9
Fe(II) -Cu(II)	200	800	196.8	21.2	98.4	2.7
Fe(II) -Al(III)	200	800	193.3	4.7	96.7	0.6
Fe(II) -Hg(II)	200	800	195.8	-3.7	97.9	-0.5
Fe(II) -Pb(II)	200	800	196.4	0.1	98.2	0.0
Fe(II) -Cd(II)	200	800	193.6	12.9	96.8	1.6

注: Me 表示除 Fe(II) 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

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

体系	混合离子	离子加入量/ μg	丙醇相中测出的离子量/ μg	萃取率/%
1	Fe(II)	200	194.3	97.2
	Co(II)	600	28.9	4.8
	Au(III)	600	-0.8	-0.1
	Ag(I)	600	0.2	0.0
	Ni(II)	600	35.3	5.9
	Mg(II)	600	1.7	0.3
2	Fe(II)	200	193.5	96.8
	Cr(III)	600	24.8	4.1
	Cu(II)	600	19.4	3.2
	Al(III)	600	2.1	0.4
	Hg(II)	600	-4.4	-0.7
	Pb(II)	600	0.3	0.1
	Cd(II)	600	11.2	1.9

3 结论

建立了邻二氮菲-丙醇-硫酸铵萃取分离和富集铁的新体系,在该新体系中 Fe(II) 被萃取和富集,并和 Co(II)、Au(III)、Ag(I)、Ni(II)、Mg(II)、Cr(III)、

Cu(II)、Al(III)、Hg(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 离子有效分离。该体系所用试剂价廉,绿色环保,不用反萃取就可直接测定铁,操作简便,在分析化学领域将有很好的应用前景。

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: 207-209.
- [2] Chung N H, Masaaki T. Selective extraction of gold(III) in the presence of Pd(II) and Pt(II) by salting-out of the mixture of 2-propanol and water[J]. Talanta 2002, 58(4): 927-933.
- [3] 李春香, 韩娟, 徐小慧, 等. 乙醇-硫酸铵双水相萃取-火焰原子吸收光谱法测定镉[J]. 冶金分析, 2009, 29(9): 60-65.
- [4] 吴艳平, 孙志武, 梁舒萍. 硫酸铵-3, 5-二溴水杨基荧光酮-乙醇体系萃取分离钼[J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(3): 258-260.
- [5] 翟秋阁, 沈久明, 牛莉红. 十六烷基三甲基季铵溴化物-碘化钾-硫酸铵体系浮选分离钼[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2011, 24(2): 247-249.
- [6] 沈久明, 李玉玲, 李亚, 等. 分光光度法研究 InI_6^{2-} 与常见金属元素的浮选分离[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2011, 24(1): 131-133.
- [7] 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: 张建设