

痕量银的液膜富集与原子吸收法测定

于惠芬^{*1.}, 孙桂清^{2.}

(1. 长春师范学院, 长春 130032; 2. 长春市实验中学, 长春 130051)

摘 要:研究了分离与富集痕量银的液膜条件, 摸索出一种新的液膜体系 TOA-N205-煤油- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 提出了最佳富集条件。经 5 次提取分离, 富集倍数可达 82 倍, 回收率在 98% 以上。与火焰原子吸收法相结合, 可测 ng/mL 级的 Ag^+ 。此法用于富集地质标样中的痕量银, 相对标准偏差为 2.4% ($n=10$)。

关键词:液膜富集; 火焰原子吸收法; 银; 地质样品

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1000-0720(2000)03-0028-03

液膜法作为一种快速的分离技术, 已在许多领域取得了令人瞩目的研究成果^[1~3], 但用液膜法对银进行富集并用火焰原子吸收光谱法测定未见报道。本文经各项条件试验, 选择了三辛胺(trioctylamine 简称 TOA) 作载体, 氨水作内相的乳状液膜体系, 对地质样品中的痕量银进行了富集, 并用火焰原子吸收法测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WYX-402A 型原子吸收分光光度计(沈阳分析仪器厂); 76-2 型、7312 型电动搅拌机(上海标本模型厂); 70 型离子交换纯水器; 高压火花静电破乳器; 塑料制乳器和玻璃提取器。

银标准溶液, 用光谱纯银按常规方法配制; 流动载体为 TOA(三辛胺)、TBP (triocyanate-phosphate, 磷酸三丁酯) 和苯胺; 表面活性剂为 N205 (聚双丁二酰亚胺); 膜增强剂为 L·P (液体石蜡); 膜溶剂为民用煤油; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等其它试剂均为分析纯; 所用水为二次去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 制乳 按体积分数为 21% 的 TOA、12% 的 N205、12% 的 L·P 与 64% 的煤油配制成 60 mL 膜相溶液并放入制乳器中, 然后加入浓度为 0.5 mol/L 的内相解吸剂 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30 mL。以

7312-1 型电动搅拌机在 2500~3000 r/min 转速下搅拌 25 min 制成白色油包水型乳状液。

1.2.2 提取 取 100 mL 质量浓度为 1 $\mu\text{g/g}$ 的 Ag^+ 为外相, 调节其酸度为 pH 1, 加入制乳器中。取上述制好的乳状液 15 mL, 在转速为 120~140 r/min 时, 提取 10 min, 然后静置分层, 弃去外水相。

1.2.3 破乳与测定 将电极插入乳状液中, 以 2~4 kV 高压电火花间隙控制在手轮转速 2~2.5 周处, 进行电破乳。所得水相含有待测 Ag^+ 离子, 用火焰原子吸收分光光度计测定, 并计算回收率。

2 结果与讨论

2.1 液膜富集银的条件选择

液膜是一种由不相溶的两相经过高速搅拌而得到的乳状液, 将它分散到第三相便形成液膜体系。一、三两相互溶, 与第二相不互溶。处理无机物是以油包水形式形成膜相。为保证液膜在分离提取过程中完好无损, 膜相中通常包含表面活性剂, 膜增强剂及膜溶剂。依据流动载体的萃取及内相氨水的反萃过程来实现银的富集。银离子与氨水形成的配离子较为稳定, 试验结果表明以浓度为 0.5 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 较为理想, 回收率均在 98% 以上。

当表面活性剂 N205 用量为 8%~12%、膜增

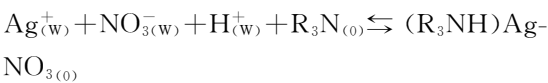
收稿日期: 1999-05-26; 修订日期: 1999-07-04

作者简介: 于惠芬(1952—), 女, 副教授

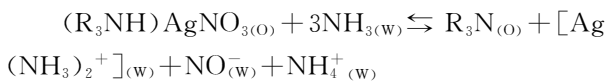
强剂 L·P 的体积分数为 8% ~15%, 油内比 (Oir) 为 2 : 1, 乳水比 (Rew) 为 15 : 100 时条件最佳。

2.1.1 流动载体的选择 流动载体是乳状液膜的关键组分, 它直接影响膜的选择性、传质速率和稳定性。从实验结果可知, 分别选用苯胺、TBP、TOA 提取 Ag⁺ 时, 苯胺与 TBP 提取的效果不佳。这是因为苯胺、TBP 水解度较大, 降低了其在膜相中的有效浓度, 使 Ag⁺ 的回收率降低, 且苯胺不属于高分子胺类, 不适合作为液膜中流动载体, 当其加入量高于 2 mL 时, 乳状液不能以颗粒形式分散在外水相中, 不能正常提取。用 TOA 提取 Ag⁺ 效果较好, 回收率高达 98% 以上。原因是 TOA 是高分子萃取剂, 它具有较高的萃取选择性, 适合于迁移 Ag⁺, 其富集机理是:

由外水相进入膜相(萃取反应):



由膜相进入内水相(反萃反应):



本文研究的液膜反应机理属于同向迁移机理。

2.1.2 外相酸的种类及浓度的选择 固定其他条件不变, 仅改变外相酸的种类及浓度。由实验结果可知, HNO₃ 的效果优于 H₂SO₄, 可能是生成的 Ag₂SO₄ 而不利于 Ag⁺ 的自由迁移, 从而影响回收率。使用浓度为 0.1 mol/L 的 HNO₃ 为宜。酸的浓度增大 回收率降低, 主要原因是随着内外相酸度的差异的增大使部分膜相破裂。

2.1.3 载体用量的选择 其它条件固定, 改变 TUA 用量, 实验结果证明, 随着载体用量的增加, 回收率提高, 当体积分数达 12% 时, 回收率可达 100%。再增加用量已无实际意义。

综上所述, 最终确定液膜分离富集银的最佳操作条件如下: 膜相由体积分数为 12% TOA、12 % N205、12 % L·P 及 64% 的煤油组成, 内相使用 0.5 mol/L 的 NH₃·H₂O, 外相溶液用 0.1 mol/L 的 HNO₃ 调节, 油内比为 2 : 1, 乳水比为 15 : 100。

2.2 富集倍数

按选定的液膜分离富集银的最佳条件, 采取多次更换外相试液的方法, 测定液膜体系的富集倍数(外相中 Ag⁺ 的质量浓度为 8 ng/mL), 结果见表 1。

表 1 富集倍数实验结果
Tab. 1 Results of enrichment multiple test

提取次数	1	2	3	4	5	6
解吸体积 (mL)	4.8	4.9	5.0	5.0	5.1	6.2
测定浓度 (μg/mL)	0.205	0.292	0.361	0.489	0.656	0.826
富集倍数	25.6	36.5	45.1	61.1	82.0	103.3
回收率 (%)	101.0	104.2	98.9	99.1	98.0	80.4

2.3 样品分析

称取 0.500 g 矿样于 50 mL 的聚四氟乙烯坩埚中, 用少量水润湿, 加入 5 mL HNO₃、10 mL 氢氟酸放置过夜。于电热板上加热至近干, 取下加入 2 mL HNO₃, 加热溶解样品, 然后蒸至约 0.5 mL 左右, 水洗坩埚壁, 定容至 25 mL。

取处理好的矿样, 按分析方法与液膜最佳操作条件测定银含量。结果与标准推荐值相吻合, 数据见表 2。对 GSR-1 标样进行了 10 次分析, 分析结果的相对标准偏差为 2.4%。

表 2 矿样分析结果与对照(μg/g)
Tab. 2 Results and contrast of analysis geological samples

样品	测定值(n=6)	加入浓度	测得总浓度	回收率(%)	推荐值
GSR-1	0.031	0.030	0.060	96.7	0.032±0.005
GSS-1	0.35	0.50	0.86	102	0.35±0.03
GSD-5	0.34	0.50	0.83	98.0	0.36±0.04

参考文献

- [1] 于惠芬,蒋桂华,徐书绅. 辽宁师范大学学报,1994,17(2):134
- [2] 郭伊苻,徐书绅. 分析试验室,1991,16(2):9
- [3] 李永涛,张维祥,顾景贤,郑学伦. 分析化学,1991,19(8):914
- [4] 张维祥,赵 彬. 东北师范大学学报,1988,6(2):2

Shiyanshi,2000,19(3):28~30

Abstract: The conditions of separation and enrichment for trace silver were studied. A new liquid membrane system of TOA-N205-Kerosine- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was setup and optimized. The recoveries over 98% and enrichment of 82-fold were obtained. Ag^+ at ng/mL level could be enriched selectively and determined by FAAS. The method were applied to the enrichment of trace silver in geological samples with satisfactory results ,the relative standard deviation is 2.4% ($n=10$).

Keywords: Liquid membrane enrichment; FAAS; Silver; Geological sample

Liquid Membrane Enrichment of Trace Silver and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry YU Hui-fen*
(Changchun Normal College, Changchun 130032)
and SHUN Gui-qing (Changchun Experimental Middle School , Changchun 130051), Fenxi