

文章编号: 0254-5357(2006)03-0246-03

氯化钠存在下氯化亚锡-十六烷基三甲基氯化铵体系 浮选分离复杂金属基体中锇

高云涛, 杨 宏, 施润菊, 项朋志

(云南民族大学化学与生物技术学院, 云南 昆明 650031)

摘要: 研究了氯化钠存在下氯化亚锡-十六烷基三甲基氯化铵体系对 Os(IV)-三氯锡酸络阴离子的浮选行为。实验表明, 在盐酸介质中, 体系可以浮选分离 Os(IV), 其浮选率为 95.2% ~ 98.0%。方法加标回收率为 94.0% ~ 98.5%, 精密度为 2.1% ~ 7.7% (RSD, $n=5$)。方法可用于从大量基体金属中分离 Os(IV), 对实际样品分离的分析结果与其他方法推荐值相符。

关键词: 锇; 液-固浮选分离; 氯化亚锡; 十六烷基三甲基氯化铵

中图分类号: O652.6; O614.824 **文献标识码:** A

Flotation Separation of Osmium(IV) in Complex Metal Matrix with Stannous Chloride-Cetyltrimethylammonium Bromide System in the Presence of Sodium Chloride

GAO Yun-tao, YANG Hong, SHI Run-ju, XIANG Peng-zhi

(School of Chemistry and Bio-Science, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, China)

Abstract: The flotation behaviors of osmium(IV) from stannous chloride-cetyltrimethylammonium bromide-water system in the presence of sodium chloride were studied. The results show that under the optimized conditions osmium(IV) can be separated in this system. The floatation yield of osmium(IV) is in the range of 95.2% ~ 98.0%. Recoveries of the method are 94.0% ~ 98.5% with precision of 2.1% ~ 7.7% RSD ($n=5$). The results also show that the other precious metals such as Pt(IV), Pd(II), Ru(IV), Au(III), etc. can be separated together with osmium(IV). The method has been applied to the separation of osmium in practical samples and the results are in agreement with recommended values provided by other methods.

Key words: osmium; liquid-solid flotation separation; stannous chloride; cetyltrimethylammonium bromide

复杂样品如地矿样品中低品位贵金属与基体金属的分离是分离科学中的重要挑战。蒸馏分离是锇的传统分离方法^[1], 但 OsO₄ 蒸气毒性较强, 蒸馏法对密闭通风条件要求较高。近年来报道了一种基于盐析相作用的浮选分离法^[2-6], 与传统的溶剂浮选分离及泡沫浮选分离相比, 该法不使用有机溶剂、操作简便、无需特殊的设备, 而且还具有相分离速度快、相界面清晰、分析成本低等优点。作者基

于离子缔合机制, 利用 Pt、Au 等离子在低酸度下易与配位阴离子(I^- 、 $SnCl_3^-$ 等)形成络阴离子的特性, 实现了 Pd^[7]、Ir^[8]、Au^[9] 和 Pt^[10] 的浮选分离。本文的实验表明, 在一定量 NaCl 存在下, Os 与 SnCl₂ 形成络阴离子, 可与阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTMAC)形成离子缔合物, 浮于盐水相上形成界面清晰的液-固两相而被定量浮选, 且大量基体金属离子不被浮选, 从而实现了

收稿日期: 2005-12-02; 修订日期: 2006-04-23

作者简介: 高云涛(1962-), 男, 云南大理人, 副教授, 从事化学分离方法研究。E-mail: yuntaogao@sohu.com。

Os 与复杂基体金属的定量分离。与蒸馏分离法相比,方法操作简便,设备要求低,避免了 OsO_4 蒸气对操作人员的危害,适用于 Os 测定前与大量基体金属元素的分离。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

7200 型可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司)。

Os(IV)标准溶液(昆明贵金属研究所提供): 100.0 mg/L (0.6 mol/L HCl 介质); Zn 、 Cd 、 Co 、 Al 、 Cu 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 Ca 和 Mg 等金属离子的标准溶液浓度均为 50.0 mg/L 。

$1.0 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ CTMAC 溶液; 0.5 mol/L SnCl_2 溶液(2.4 mol/L HCl 介质); NaCl 固体。

所用试剂均为分析纯,水为离子交换纯水。

1.2 实验方法

于 25 mL 比色管中,分别加入 $50.0\text{ }\mu\text{g}$ Os(IV)标准溶液、 $0.4\text{ mL }0.5\text{ mol/L SnCl}_2$ 溶液、 $2.0\text{ mL }1.2\text{ mol/L HCl}$, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热 20 min ,冷却后加入 $1.0\text{ mL }1.0 \times 10^{-2}\text{ mol/L CTMAC}$ 溶液,稀释至 10 mL ,转移至分液漏斗中,加入 1.0 g 固体 NaCl ,充分振荡,静置片刻,移去盐水相,取盐水相或将得到的沉淀用乙醇溶解后测定其中被分离离子的含量,计算浮选率(E)。

Os(IV)的测定用 $\text{Ce}^{4+}-\text{As}^{3+}$ 体系动力学分光光度法^[11];多离子混合液中各金属离子的含量用电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)测定。

2 结果与讨论

2.1 HCl 浓度的影响

固定 Os(IV)用量为 $50.0\text{ }\mu\text{g}$,分别试验 HCl 浓度对 Os(IV)浮选率的影响。结果表明,浮选率随着 HCl 浓度增加而增大。 HCl 浓度为 $0.06\sim0.5\text{ mol/L}$,浮选率最高且稳定。 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热 20 min 后,Os(IV)浮选率 $E\geq 98.3\%$ 。本实验选择 0.24 mol/L HCl 。

2.2 SnCl2 浓度及加热时间的影响

SnCl_2 浓度对 Os(IV)浮选率的影响见图 1。由图可见,无 SnCl_2 存在时,Os(IV)浮选率较低; SnCl_2 浓度增加,浮选率增大。 SnCl_2 浓度为 0.12 mol/L ,Os(IV)浮选率达最大;但浓度大于 0.2 mol/L ,浮选率反而下降,这可能是高浓度的 SnCl_2 与 Os(IV)-三氯锡酸合络阴离子产生竞争反应的结果。

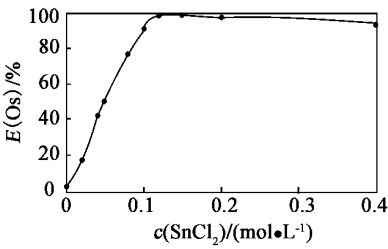


图 1 SnCl_2 浓度对 Os(IV)浮选率的影响
Fig.1 Effect of SnCl_2 concentration on floatation yield of Os(IV)
 $m(\text{Os})=50.0\text{ }\mu\text{g}$; $\alpha(\text{CTMAC})=1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$;
 $m(\text{NaCl})=1.0\text{ g}$; 总体积为 10.0 mL 。

实验表明,室温下 Os(IV)的浮选率较低,原因在于 Os(IV)的惰性^[12]。本实验通过加热方法促进 Os(IV)与 SnCl_2 的反应。图 2 结果表明浮选前 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热时间对浮选率的影响。由图可见,加入 SnCl_2 溶液后体系加热 20 min ,Os(IV)浮选率 $E\geq 97.5\%$,说明 Os(IV)已被定量分离。本实验选择 0.12 mol/L SnCl_2 溶液, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热 20 min 。

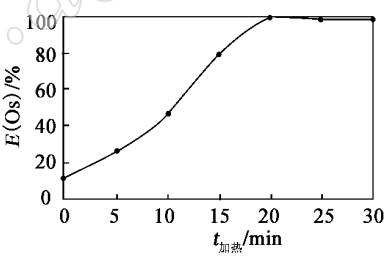


图 2 加热时间对 Os(IV)浮选率的影响
Fig.2 Effect of heating time on floatation yield of Os(IV)

2.3 CTMAC 浓度的影响

实验表明,浮选率随着 CTMAC 用量的增加而增加。体系中无 CTMAC 存在时,Os(IV)浮选率接近于 0;CTMAC 用量达到 $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$,Os(IV)被完全浮选;继续增加 CTMAC 用量,浮选率保持不变。本实验选择 CTMAC $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 。

2.4 NaCl 用量的影响

NaCl 用量对浮选率影响的结果表明,不加入 NaCl ,沉淀析出很少,Os(IV)浮选率低于 21.0% ;随着 NaCl 用量增加,浮选率升高。 NaCl 用量达到 80 g/L ,Os(IV)被完全浮选;用量继续增加,浮选率保持不变。本实验选择 NaCl 用量 100 g/L 。

综合以上选定的条件,实验对 $10\sim100\text{ }\mu\text{g}$ Os(IV)的浮选率为 $95.2\%\sim98.0\%$,表明 Os(IV)已被定量浮选。

3 分离实验

3.1 合成样的分离

配制合成样,用本方法进行分离。表1结果表明,方法可完全浮选分离Os(Ⅳ),大量常见基体金属几乎不被浮选,贵金属Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Au(Ⅲ)、Ru(Ⅳ)离子也能被定量浮选,因此方法可从大量基体金属中分离Os,同时Pt、Pd、Au、Ru也可被分离。

表1 人工合成样品中金属离子的分离^①

Table 1 Separation of metal ions in synthetic sample

金属离子	$m_B/\mu\text{g}$		浮选率 E/%	金属离子	$m_B/\mu\text{g}$		浮选率 E/%
	加入量	浮选量			加入量	浮选量	
Os(Ⅳ)	20.0	19.5	97.5	Zn(Ⅱ)	1000.0	11.2	1.12
Pt(Ⅳ)	20.0	19.7	98.5	Co(Ⅱ)	1000.0	6.1	0.61
Pd(Ⅱ)	20.0	19.6	98.0	Ni(Ⅱ)	1000.0	4.2	0.42
Au(Ⅲ)	20.0	19.6	98.0	Al(Ⅲ)	1000.0	0.0	0.0
Ru(Ⅳ)	20.0	19.3	96.5	Mn(Ⅱ)	1000.0	0.0	0.0
Cu(Ⅱ)	1000.0	13.4	1.34	Ca(Ⅱ)	1000.0	0.0	0.0
Cd(Ⅱ)	1000.0	17.6	1.76	Mg(Ⅱ)	1000.0	0.0	0.0

① 采用ICP-AES法测定。

3.2 管理样中Os的加标回收试验

准确称取5.0 g管理样于50 mL瓷坩埚中,在650~750℃马弗炉内焙烧1 h,冷却后样品转入400 mL烧杯中,加入50 mL王水于电热板上煮沸溶解2 h,蒸至近干,加入10 mL浓HCl赶HNO₃三次,用25 mL 2.4 mol/L HCl溶解,三号玻璃砂芯漏斗过滤除去残渣,滤液及洗液合并于100 mL烧杯中蒸至近干,加入适量Os(Ⅳ)(20~100 μg),用5 mL 0.24 mol/L HCl溶解后,定容至10.0 mL,转移至分液漏斗中,按实验方法进行浮选测定,结果见表2。

表2 管理样加标回收试验

Table 2 Recovery test of management samples

样品	$m(\text{Os})/\mu\text{g}$		回收率 R/%
	加入量	测定量	
铜镍矿管理样	50.0	47.0	94.0
浪沧铅矿管理样	50.0	49.0	98.0

3.3 实际样品的分离

准确称取1.0 g贵金属精矿于50 mL瓷坩埚中,分别加入10 g Na₂CO₃和MgO混合熔剂,混匀,上盖,放入马弗炉中缓慢升温至550℃,恒温30 min,取出,冷却后将矿样和熔剂转入100 mL铁坩埚中,加入20 g

Na₂O₂,混匀,在700℃熔融100 min,取出冷却后,用5 mL 0.24 mol/L HCl溶解并转移至分液漏斗中,按实验方法进行浮选测定。表3结果表明,相对标准偏差(RSD)为2.1%~7.7%,测定值与推荐值相符。

表3 实际样品中Os(Ⅳ)的分离^①

Table 3 Separation of Os(Ⅳ) in practical samples

样品	$w(\text{Os})/10^{-2}$					RSD/%
	分次测定值			$\bar{x}$	推荐值	
PGM 精矿 1	0.155	0.173	0.161	0.171	0.161	7.7
	0.185	0.183				
PGM 精矿 2	0.159	0.150	0.154	0.155	0.173	2.1
	0.156	0.154				

① PGM精矿样品来源于昆明贵金属研究所,并提供推荐值。

4 参考文献

[1] 赵敏政. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社, 1984:165-235.

[2] 李全民,卫伟,刘奇. 氯化钠-硫氰酸铵-溴化十六烷基三甲基铵体系浮选分离铈[J]. 分析化学,2001, 29(2):205-207.

[3] 王贵方,邢云. 硝酸铵-碘化物-溴化十六烷基吡啶浮选分离镉新体系的研究[J]. 分析试验室,2005, 24(8):22-24.

[4] 马万山,刘德承. 十六烷基三甲基溴化铵硫氰酸铵-氯化钠体系浮选分离钨(Ⅲ)[J]. 分析化学,2004,32(9):1185-1188.

[5] 温欣荣. 硝酸钠存在下碘化钾-氯化十六烷基吡啶液-固浮选分离铜(Ⅱ)[J]. 分析化学,2003,31(2): 221-224.

[6] 李全民,赵春霞,卫伟. 硫氰酸铵-结晶紫-H₂O体系浮选分离钴[J]. 分析试验室,2001,20(3):37-39.

[7] 高云涛,王伟. 氯化钠存在下应用氯化亚锡罗丹明B-水体系浮选分离钼[J]. 分析试验室,2002,3(3): 31-33.

[8] 高云涛,赵吉寿,吴立生. 氯化钠存在下氯化亚锡-罗丹明B-水体系浮选分离铌[J]. 岩矿测试,2002, 21(2):117-119.

[9] 刘满红,高云涛,黄伟清. 硫酸铵-碘化钾-孔雀石绿体系分离金[J]. 黄金,2002,23(6):47-48.

[10] 杨艳,高云涛,刘满红,等. 硫酸铵-氯化亚锡-孔雀石绿体系浮选分离钨[J]. 贵金属,2003,24(6):16-18.

[11] 蔡树型,黄超. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1984:203-213.

[12] 陈景. 贵金属氯配离子与亲核试剂反应的活性顺序[J]. 贵金属,1985,6(3):12-20.