

活性炭吸附分离-火焰原子 吸收法分析纯银中 Cu、Fe、Pb、Bi^①

于 炜

(北京有色金属与稀土应用研究所, 北京 100012)

摘 要 以二甲分橙作为有机络合剂, 利用活性炭吸附二价金属离子有机络合物, 在 pH=9 酸度下, 分离富集了纯银中 Cu、Fe、Pb、Bi, 并以火焰原子吸收法测定, 测定范围为 $0.02 \times 10^{-4}\%$ ~ $4 \times 10^{-4}\%$, 相对标准偏差为 1.39% ~ 3.17%。

关键词 活性炭 富集分离 火焰原子吸收 纯银

自 Jackwerth^[1]首次报道了应用活性炭在多元素富集中作为载体以来, 许多分析工作者对其吸附机理和应用进行了研究, 现已成功的应用于水、岩矿、化学试剂等样品中微量元素的分离富集^[2-4]。

因活性炭表面有很强的憎水性, 故不能吸附捕集微量水合金属离子, 只有在溶液中加入有机络合剂, 并与金属离子反应生成稳定的金属有机络合物后, 活性炭才能吸附这些金属离子。将吸附了金属离子的活性炭用酸处理, 解离络合物, 金属离子便进入溶液, 达到富集分离的目的。

本文选择市售分析纯活性炭, 经处理纯化后作为“惰性”载体, 以二甲酚橙作为有机络合剂, 对纯银中 Cu、Fe、Pb、Bi 等元素进行富集分离, 然后用火焰原子吸收法测定。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

所用仪器为 WFX-1A 火焰原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂), 测定波长为: Ag 328.1 nm, Cu 324.8 nm, Fe 248.3 nm, Pb

283.3 nm, Bi 223.1 nm, Sb 217.6 nm, Cd 228.8 nm, Zn 213.8 nm。

1.2 试剂

Ag、Cu、Fe、Pb、Bi、Sb、Zn、Cd 纯度 > 99.99%, HNO₃ 为优级纯, 其余均为分析纯。

1.3 标准溶液

Cu、Fe、Pb、Bi、Sb、Zn、Cd 等标准液浓度均为 1×10^{-3} g/mL, 介质为 10% HNO₃。Ag 标准溶液浓度为 0.1 g/mL, 介质为 20% HNO₃。

1.4 活性炭处理

活性炭经 5% 氟化氢铵溶液浸泡 24 h, 用去离子水洗至中性, 再用浓硝酸浸泡 24 h, 用 1:1 硝酸淋洗活性炭数次后, 再用去离子水淋洗至中性, 然后置烘箱中于 100℃ 烘干, 备用。

处理后活性炭中 Cu、Fe、Pb、Bi、Sb、Cd、Zn、Mg、Ni、Mn、Ca、Ag 等元素的含量均下降近 1000 倍。

2 操作步骤

取一定量标准溶液加入烧杯中, 使各元素

① 收稿日期: 1994-05-03; 修回日期: 1994-09-05

浓度分别为: Zn、Cu 5×10^{-7} g/mL, Fe、Pb、Bi、Cd 10^{-6} g/mL, Sb 5×10^{-6} g/mL, Ag 10^{-2} g/mL。加入 50 mL 去离子水, 用氨水调 pH 值为 9, 加入 0.1% 二甲酚橙 1 mL, 搅匀, 加入活性炭 100 mg, 搅拌 10 min 后过滤, 弃去滤液(滤液可用于回收高纯银), 用去离子水淋洗活性炭数次, 用 1:1 HNO₃ 30 mL 淋洗活性炭并将滤液收集于 50 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 以火焰原子吸收法测定。

空白样品除不加标准溶液外, 其余按同样操作步骤处理, 并与样品同时测定。

3 结果与讨论

3.1 吸附酸度选择

用标准溶液配制金属混合溶液, 其中 Ag 10^{-2} g/mL, Cu、Zn 5×10^{-7} g/mL, Fe、Pb、Bi、Cd 10^{-6} g/mL, Sb 5×10^{-6} g/mL, 分别调节不同 pH 值, 按操作步骤测定。Cu、Fe、Pb、Bi 在 pH=9 时回收率最高, 分别为 99.6%、99.8%、100%、100% 而 Zn、Cd、Sb 的回收率比较低, 分别为 24.6%、42%、23%, 说明 pH=9 时, Cu、Fe、Pb、Bi 的吸附分离效果最好, 而 Zn、Cd、Sb 不宜在此条件下进行富集分离。另外, 在 pH=9 时 Ag 的吸附程度最低, 回收率只有 4.7%, 所以此酸度特别适合于 Ag 中 Cu、Fe、Pb、Bi 的富集分离。

3.2 二甲酚橙加入量

在含 Ag 0.1 g/mL, Cu 5×10^{-7} g/mL, Fe、Pb、Bi 10^{-6} g/mL 的混合溶液中分别加入 0.1% 二甲酚橙 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mL, 按操作步骤测定。结果表明不加二甲酚橙络合剂时结果明显偏低, 加入量达 1 mL 以后回收率则可达到 100% 左右, 因此, 选择二甲酚橙的加入量为 1 mL。

3.3 活性炭用量及饱和吸附量

向含 Ag 1 g, Cu 50 μ g, Fe、Pb、Bi 100 μ g 的混合溶液中分别加入活性炭 25 mg、50 mg、150 mg、200 mg, 按操作步骤进行测定。结果

表明对于以上含量的 Cu、Fe、Pb、Bi, 100 mg 活性炭即可达到完全吸附。

取一定量标准溶液, 使 Cu、Fe、Pb、Bi 含量为 50, 100, 300, 500, 1000 μ g, 加入 100 mg 活性炭按操作步骤测定, 结果表明 100 mg 活性炭可以有效的吸附 Cu 100 μ g, Fe 400 μ g, Pb 200 μ g, 特别是对 Bi 可以吸附 1000 μ g。

3.4 解吸条件

按照操作步骤, 选用 HNO₃: H₂O 分别为 0:1、1:10、1:5、1:1、10:1、1:0 的溶液 30 mL 洗涤活性炭, 发现去离子水不会使吸附在活性炭上的 Cu、Fe、Pb、Bi 离子解吸。1:1 HNO₃ 溶液, 可以有效的破坏以上离子的吸附, 解吸效果达 100%。因此, 选用 1:1 HNO₃ 溶液作为洗涤溶液。

3.5 测量酸度

按照操作步骤吸附分离后, 用 HNO₃ 调节溶液酸度分别为 15%、30%、50%、70% 进行测定, 发现酸度变化对测量结果影响不大, 因此, 选择 30 mL 1:1 HNO₃ 洗涤活性炭, 使溶液酸度保持在 30% 左右。

3.6 工作曲线

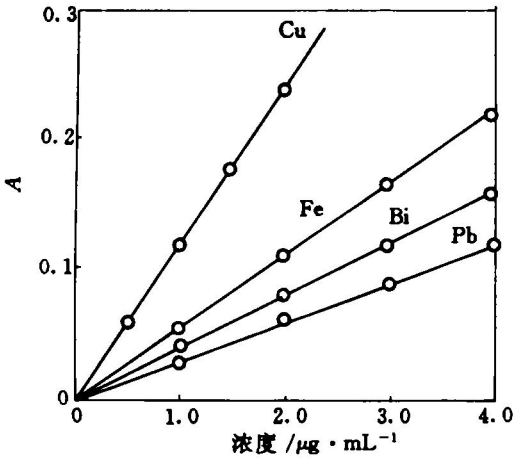
分别取含 Fe、Pb、Bi 10^{-3} g/mL 标准溶液 10 mL, 含 Cu 10^{-3} g/mL 标准溶液 5 mL 于 100 mL 容量瓶中, 补 HNO₃ 10 mL, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 配成含 Cu 5×10^{-5} g/mL, Fe、Pb、Bi 10^{-4} g/mL 的混合标准溶液。再分取 1.0、2.0、3.0、4.0 mL 混合标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 补加 HNO₃ 30 mL, 用去离子水稀释至刻度, 配成含 Cu 5×10^{-7} 、 1×10^{-6} 、 1.5×10^{-6} 、 2×10^{-6} g/mL, Fe、Pb、Bi、 1×10^{-6} 、 2×10^{-6} 、 3×10^{-6} 、 4×10^{-6} g/mL 的混合标准, 以水为空白进行测定, 结果见附图。

3.7 共存离子影响

由于在吸附酸度下 Ag、Cd、Zn、Sb 的吸附率很低, 分别为 4.7%、42%、24.6% 和 23%, 因此, 不会有大量的 Ag、Cd、Zn、Sb 进入分析溶液, 100 倍的 Ag、Cd、Zn、Sb 对 Cu、Fe、Pb、Bi 的测量没有干扰。

3.8 样品分析

称取 0.5 g 样品于烧杯中，加入 1 : 1 HNO₃ 10 mL，置电炉上加热溶解，待样品溶解后蒸至近干，加入 50 mL 去离子水溶解盐类，用氨水调 pH≈9，加入 0.1%二甲酚橙 1 mL，活性炭 100 mg，搅拌 10 min，过滤，收集滤液用于回收银，用 1 : 1 HNO₃ 30 mL 淋洗活性炭于 50 mL 容量瓶中，去离子水稀释至刻度，摇匀，以火焰原子吸收法测定。结果见表 1。



附图 标准曲线

表 1 样品分析结果

样品名称	元素	标准含量/%	分析结果/%
光谱银 标 样	Pb	0.003 0	0.003 3
	Bi	0.003 8	0.003 6
	Cu	0.005 0	0.004 6
	Fe	0.001 5*	0.001 8

* 标样中没有 Fe 的分析数据，此数据为直接吸喷法测定。

3.9 回收试验与标准偏差

配制含 Ag 10⁻² g/mL，Cu 5 × 10⁻⁷ g/mL，Fe、Pb、Bi 10⁻⁶ g/mL 混合溶液 11 份，

按操作步骤进行测定，计算回收率及标准偏差，见表 2。

表 2 回收率及标准偏差 (n = 11)

元素	加入量 /10 ⁻⁶ g · mL ⁻¹	测得量 /10 ⁻⁶ g · mL	平均 值	回收率 /%	相对标准 偏差 /%
Cu	0.5	0.50, 0.54, 0.51, 0.52, 0.50, 0.50, 0.50, 0.50, 0.50, 0.50, 0.50	0.506	100 ~108	2.57
Fe	1.0	1.00, 1.06, 10.07, 0.99, 1.05, 1.00, 1.00, 1.00, 1.00, 1.00, 1.00	1.015	99 ~107	2.85
Pb	1.0	1.03, 1.01, 1.01, 1.01, 1.00, 1.00, 0.98, 1.01, 1.00, 1.01, 1.03	1.008	98 ~103	1.39
Bi	1.0	1.10, 1.001, 1.00, 1.00, 1.00, 1.00, 1.00, 1.00, 1.00, 1.00, 1.00	1.009	100 ~110	3.17

4 结论

利用活性炭对金属离子络合物的吸附作用，选用市售分析纯活性炭，经纯化处理后，以二甲酚橙作有机络合剂，在 pH≈9 的酸度下，可以使大量 Ag 与微量 Cu、Fe、Pb、Bi 富集分离，并可用火焰原子吸收法测定。加料回收与银标样分析结果满意，方法可用于纯银中 Cu、Fe、Pb、Bi 等杂质分析。

参考文献

1 Jackwerth E. J Anal Chem, 1973, 266: 1.
2 刘其中. 环境科学丛刊, 1985, 6(2): 35.
3 刘兴安. 环境化学, 1986, 5(1): 53.
4 储亮皎. 地质实验室, 1989, 5(6): 345.
5 Jackwerth E. J Anal Chem, 1974, 271: 120.
6 寺田喜久雄. 分析试验室, 1985, 4(6): 21.