

离子缔合物体系的最适宜酸度条件应能保证离子缔合物充分形成, 要求的酸度往往比较高, 而且允许的酸度范围比较宽, 例如对异丙醚, 盐酸浓度在 7 N 以上到 9 N 时, 萃取率达 98%。对甲基异丁酮, 盐酸浓度为 5~6 N 时, 萃取率高达 99.9%, 盐酸浓度为 3~9 N 时, 萃取率略有下降。

三、结 论

用甲基异丁酮在盐酸浓度为 5~6 N 或用异丙醚在盐酸浓度为 8 N 时一次萃取 Fe^{3+} 可达 99% 以上, 杂质元素 Cu、Al、Cr、Zn、Mn、Ni 等几乎不被萃取。甲基异丁酮适于萃取几十~几百毫克铁, 异丙醚适于萃取达克量级铁。这两种萃取剂萃取率高, 反萃取容易, 方法简便, 操作简单, 是萃取 Fe^{3+} 的有效萃取剂, 可用于电磁法分离所得浓缩同位素铁的纯化。

王雁美同志为我们提供杂质光谱分析数据, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] R. W. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2573 (1936).
- [2] N. H. Nachtrieb, *ibid.*, **70**, 3547 (1948).
- [3] Hermann Speker, *Z. Anal. Chem.*, **152**, 178 (1956).
- [4] N. H. Nachtrieb, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 306 (1959).
- [5] Fletcher L. Moore, *Anal. Chem.*, **31**, 1148 (1958).
- [6] N. H. Furman, *ibid.*, **21**, 1325 (1949).
- [7] 林永卿等, 分光光度法测定铁, 内部资料, 1970 年。

(编辑部收到日期: 1980 年 7 月 15 日)

用碘化铵分解-苯萃取法化学精制 稳定同位素锡

顾金山 周毓珍 柳瑞君

(关键词: 稳定同位素锡、精制、碘化铵分解、苯萃取)

一、前 言

电磁法分离的锡同位素, 常用石墨口袋收集。含有锡同位素的石墨, 经高温灼烧使石墨灰化, 锡同位素灼烧为二氧化锡。在同位素分离和收集回收过程中二氧化锡受到同质异位素和其它杂质元素的沾污, 需要进一步精制纯化。

天然锡共有十个同位素, 各自的丰度差别极大, 天然锡经电磁分离后, 获得不同数量的各种同位素 (20—200 mg), 由于产品的产量小, 成本高, 在选择精制方法时应该考虑

到杂质净化, 收率大小及方法对处理不同量样品的适用性。

高温灼烧的 SnO_2 , 不溶于酸或碱, 为使 SnO_2 转化为可溶状态, 常用 H_2 或 C 还原 SnO_2 为金属锡, 也有用 Na_2O_2 等熔融, 使 SnO_2 转为锡酸盐。

Caley^[1] 采用碘化锡升华方法。即固体 SnO_2 与 NH_4I 反应, 形成挥发的 SnI_4 , 与那些不与 NH_4I 反应或生成难挥发碘化物的元素分离。方法简便, 与 H_2 还原法相比, 具有净化杂质的优点。此法已用于锡矿石中锡的分离和分析^[2-4]。

精制二氧化锡同位素, 美国橡树岭^[5] 采用氯化蒸馏、氢氧化铍沉淀及硫化锡沉淀的流程, Hudswell^[6] 采用四氯化锡蒸馏方法, 制备几百毫克量的纯金属锡。Gilbert 等^[7] 提出 Sn^{4+} 可以在碘化钠-高氯酸体系用苯萃取。田中克^[8] 研究了用硫酸、盐酸及碘氢酸三种体系中用苯萃取锡、锆碘化物的行为, Byrne^[9] 及 Grismanis^[10] 分别对许多元素碘化物的苯萃取行为作了系统研究。上述报道说明苯对碘化锡的萃取, 具有很高的选择性, 当体系存在足够高的碘离子浓度时, 只有锡、锆等少数几个元素能被萃取。它可作为富集微量锡和去除干扰元素的方法。

结合本工作, 进行了较大量 SnO_2 的升华实验, 一次可以定量升华几百毫克。在硫酸-碘化钾体系用苯萃取 SnI_4 , 水相 Sn^{4+} 浓度可达 10 mg/ml。用本流程精制百毫克锡, 回收率为 99%。对十五个同位素样品进行精制, 用光谱分析了常见的七个杂质元素, 其含量分别为 $\sim 10^{-3}\%$ 。

二、实验部分

1. 二氧化锡的分解与升华

(1) 试剂和设备 所用化学试剂均为 A. R. 级; 功率 800 瓦的电热坩埚炉; XCT-101 型动圈式温度指示调节仪以及硬质玻璃升华管 (图 1)。

(2) 实验方法 粒状 SnO_2 用玛瑙研钵碾碎。一定量 SnO_2 和 NH_4I , 从进样管加到升华管。 NH_4I 用量为 SnO_2 量的 10 倍, 摇混均匀, 用煤气灯熔封进样管, 将升华管悬挂在电热坩埚炉中, 用动圈式温度指示调节仪控制温度。升华结束后用煤气灯熔断升华管球部。然后将 9 N H_2SO_4 加入升华管,

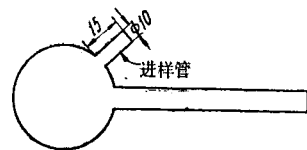


图 1 升华管示意图

使管壁的升华物浸在硫酸溶液中, 在水浴上加热, 使升华物脱离管壁, 溶液连同固体转入 100~150 ml 烧杯, 逐滴加入浓硝酸, 小心加热除碘, 直至溶液变清, 冒硫酸烟。稀释溶液, 用氨水降低酸度, 使 Sn^{4+} 以锡酸形式沉淀或用 6% 铜铁试剂水溶液在 3.6 N 硫酸体系中沉淀锡, 900°C 灼烧, 恒重称量。

(3) 二氧化锡的回收 何立书等^[2] 的实验结果, 说明从几十毫克到近百毫克的 SnO_2 都能定量回收。我们进行了较大量 SnO_2 的升华实验。随着升华管内径加大, 可以升华处理的 SnO_2 量也将增加 (表 1)。

根据多次实验, 如反应温度维持 400°C, 碘化铵用量为二氧化锡重量的 10 倍, 能定量处理不同量的二氧化锡。如果升华管内径 10 毫米, 处理 50 mg SnO_2 , 使用 500 mg NH_4I , 温度 400°C, 加热 15 分钟, 升华即完全。不同量 SnO_2 的回收率列入表 2。

(4) 温度对各种金属化合物挥发的影响 研究不同温度下, 各种金属氧化物与碘化铵

表 1 升华的 SnO₂ 量与升华管大小的关系

SnO ₂ 量, mg	球直径, mm	管直径, mm	升华管长, mm
<100	25	7	250
100~200	30	10	300
400~500	35	13	350

表 2 不同量 SnO₂ 的回收率

序 号	实 验 次 数	取 样 量, mg	平 均 回 收 率, %	
			锡 酸 沉 淀	铜 铁 试 剂 沉 淀
1	3	52.1	99.1	99.7
2	4	100.0		
3	2	209.3	99.2	

反应时的挥发行为, 有助于选择合适的分解-升华 SnO₂ 的温度, 使杂质得到最好分离。

取各种常见杂质的氧化物各约 1 mg, 放进升华管, 再加 100 mg 碘化铵, 熔封进样管, 维持温度半小时, 熔断升华管球部, 升华管用稀硝酸洗涤, 加热除碘, 残渣进行光谱分析。结果见表 3。当温度从 380°C 增加到 500°C 时, NiO, CdO, Fe₂O₃, ZnO 等的挥发率有明显的增加, 而 Al₂O₃ 等的挥发率变化不大。

表 3 不同温度对金属化合物挥发的影响

氧 化 物	取 样 量, mg	挥 发 率, %			
		380°C	400°C	450°C	500°C
NiO	1.0	3.8×10^{-2}	5.6×10^{-2}	2.2×10^{-1}	4.4×10^{-1}
CdO	1.1	3.1×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.8	2.6
CuO	1.0	5.7×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.9×10^{-2}	1×10^{-1}
Fe ₂ O ₃	1.0	7.8×10^{-1}	1.1	2.6	3.6
Al ₂ O ₃	1.1	4.8×10^{-1}	2.5×10^{-1}	2.3×10^{-1}	5.5×10^{-1}
ZnO	1.1	2.1×10^{-1}	4.4×10^{-1}	3.5	3.2
CaO	1.1	1.7	8.2×10^{-1}	1.7	8.2×10^{-1}

从表 3 实验结果可知, 在保证定量回收锡的前提下, 控制较低的温度, 有利于杂质的分离。只用碘化铵升华, 还不能完全达到精制二氧化锡的要求, 需和其它方法配合。

2. 碘化钾-硫酸体系四价锡的苯萃取

(1) 试剂 所用化学试剂均为 A. R. 级

20 mg/ml 标准锡溶液的配制: 称出 2.000 克金属锡粒, 加浓硫酸 10 ml, 加热溶解, 部分硫酸被还原而析出硫, 过量硫酸冒烟除去, 冷却后加 20 ml 15N 硫酸 (5 份浓硫酸 + 7 份水), 用 4 号玻璃砂漏斗滤除硫, 滤液收集在 100 ml 容量瓶中, 用 15N 硫酸洗涤, 最后稀释到刻度。

(2) 实验方法 准确移取一定体积的标准锡溶液, 放入 100 ml 分液漏斗, 再加 10ml 2M 的碘化钾水溶液, 用硫酸调节, 使体系的总体积为 20 ml, 硫酸浓度为 9 N。用 20 ml 苯振荡 2 分钟, 静止分层后, 弃去水相, 有机相用 20 ml 2 N 盐酸反萃取, 反萃取水相的锡, 用极谱法测定。

3. 锡 的 萃 取

从碘化钾-硫酸体系, 用苯或甲苯萃取微量锡, 有详细的报道, 但未见萃取较大量锡的报道。我们用苯或甲苯萃取较大量锡可得到相似的结果。

实验是在室温下进行, 萃取体系的碘化钾浓度由于在水相形成 $K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ 沉淀而受到限制。结果见表 4。

表 4 各种浓度锡的萃取

硫酸浓度, N	碘化钾浓度, M	Sn ⁴⁺ 浓度, mg/ml	实验次数	萃取率, % (平均值)
5	1.0	0.5	3	99.7
5	1.5	0.5	6	99.0
7	1.0	0.5	5	99.3
7	1.5	0.5	5	99.2
6	1.5	6	8	98.4
9	1.0	10	6	98.9
9	1.5	10	3	98.3*
12	0.5	10	5	99.2

* 萃取时, 水相析出 $K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ 固体。

在萃取锡的条件下, 对常见金属离子 Fe^{3+} , Ni^{2+} 等的萃取进行了检验。由表 5 的结果表明, 1 MKI 和 9 N H_2SO_4 的萃取体系, 对 Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 等元素极少被萃取。

表 5 1 MKI-9 N H_2SO_4 体系杂质元素的萃取结果

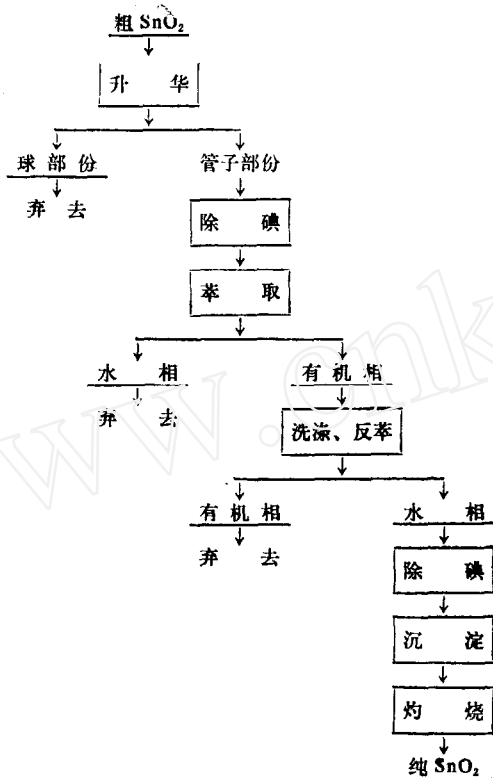
元 素	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺
萃取率, %	6×10^{-1}	1.2×10^{-2}	1.3×10^{-1}	1×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-2}

三、二氧化锡的精制

根据上面的实验, 二氧化锡的精制分为:

1. 待精制的二氧化锡, 用碘化铵分解, 升华。碘化铵用量为二氧化锡量的 10 倍, 在 400°C 下升华, 使二氧化锡转为挥发性的碘化锡, 用浓硝酸除碘。
2. 在 1 MKI-9 N H_2SO_4 体系, 用等体积苯连续萃取二次, 有机相用小体积 1 MKI-9 N H_2SO_4 水溶液洗涤二次, 用 3 N H_2SO_4 反萃取三次。
3. 反萃取水相用铜铁试剂沉淀, 硫酸浓度为 3.6 N, 沉淀在 900°C 灼烧。

精制二氧化锡的流程图如下:



精制二氧化锡流程图

四、结 果

用 A. R. 级二氧化锡 100 mg, 经上述流程精制, 回收率为 99%。

电磁分离的锡同位素样品共十五个, 经上述流程精制, 产品进行光谱分析, 检查了七个常见元素, 除杂质钙外, 各个杂质含量均在 $10^{-3}\%$ 量级, 分析结果列入表 6。

表 6 产品中杂质元素分析结果

杂质元素	Ni	Zn	Cu	Al	Fe	Cd	Ca
含量, %	$<3 \times 10^{-3}$	$<3 \times 10^{-3}$	3×10^{-3}	$<3 \times 10^{-3}$	$\leq 3 \times 10^{-3}$	$<3 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-3}$

参 考 文 献

- [1] Caley, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, **8**, 114 (1936).
- [2] 何立书等, *化学通报*, 189 (1965).
- [3] Schweinsberg, Heffernan, *Talanta*, **17** (4), 332 (1970).
- [4] J. A. Bowman, *Anal. Chim. Acta*, **42**, 285 (1968).
- [5] B. Weaver, ORNL-1952.
- [6] F. Hudswell, AERE C/R-650.
- [7] D. D. Gilbert et al., *Microchemical Journal*, **4**, 491 (1960).
- [8] 田中克, *分析化学(日)*, **11**, 332 (1962).
- [9] A. R. Byrne et al., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 81 (1972).
- [10] A. P. Grimmanis et al., *Anal. Chim. Acta*, **41**, 5 (1968).

(编辑部收到日期: 1980年7月15日)