

沉淀浮选预分离/富集与 FAAS 联用测定粮食中痕量 Cu 和 Mn 的研究

李春香, 陈婷玉, 闫永胜*

江苏大学化学与化工学院, 江苏 镇江 212013

摘要 提出了以 8-羟基喹啉为沉淀剂, 十二烷基苯磺酸钠为浮选剂, 沉淀浮选预分离富集与火焰原子吸收光谱法联用测定痕量 Cu 和 Mn 的新方法。研究了浮选分离富集 Cu 和 Mn 的最佳条件。讨论了多种浮选条件对单一离子测定的影响及 pH 9 时混合离子浮选的相互影响, 并考察了多种离子对 Cu 和 Mn 测定的影响。研究表明, pH 为 9 时 Cu 的浮选率最大, 在此条件下改变混合金属离子的浓度比, 当 Mn/Cu \geq 8 时, Cu 的回收率小于 90%。方法简便, 快速, 灵敏度高, 精密度理想, 又可避免使用有毒的有机溶剂。铜的校准曲线线性范围为 0.5~5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 相关线性系数为 0.999 6, 方法检出限为 $1.59 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。锰的校准曲线线性范围为 0.5~5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 相关线性系数为 0.998 7, 方法检出限为 $3.52 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。该法应用于粮食中铜锰含量的测定, 加标回收率达到 87.6%~100.7%, 结果令人满意。

关键词 沉淀浮选; FAAS; 8-羟基喹啉; 铜; 锰

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)10-2127-04

引言

浮选技术和光度分析法联用(浮选光度法)是近年来发展起来的一种新型光度分析技术, 日益受到广大分析工作者的关注^[1-8]。沉淀浮选是 20 世纪 60 年代提出并应用于金属离子的提取和富集的, 现今已成为广泛应用于废水治理的一种新技术。它是通过沉淀剂将溶液中的离子转化为不溶性或难溶性沉淀, 再加入表面活性剂改变沉淀表面的疏水性, 然后向水中通入大量密集微小气泡, 使其与捕集剂发生黏附上浮, 从而达到浓缩富集溶液中离子的目的。沉淀浮选较其他方法有简单易行, 快速, 富集倍率高等优点, 国内外均有报道^[9-11]。目前, 应用于分离测定痕量重金属离子的主要是共沉淀浮选法^[12, 13], 但其在测定时, 共沉淀剂中的金属离子对所测定的金属元素会产生一定的干扰。

8-羟基喹啉是重要的金属有机沉淀剂之一, 能与许多金属离子反应生成不溶于水的螯合物, 只要恰当地选择 pH 范围, 就可以提高试剂的选择性^[14]。据此本文提出了以 8-羟基喹啉为沉淀剂浮选分离富集金属离子, 所得沉淀用盐酸溶解后, 用原子吸收测定金属离子的方法。将其应用于粮食中铜和锰含量的测定, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

TAS-986 原子吸收分光光度计(北京析普通用仪器有限公司); Cu 和 Mn 元素空心阴极灯(威格拉斯仪器(北京)有限公司); PHS-3C 酸度计(上海理达仪器厂); BS124S 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); JB-3 型定时恒温磁力搅拌器(上海雷磁新径仪器仪器有限公司); 浮选管(自制)为底部带有布气扩散板的玻璃管; 高纯氮气钢瓶; 微量玻璃转子流量计。

铜标准储备溶液($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$): 准确称取 3.929 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 加蒸馏水溶解, 然后转移到 1 L 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。使用时再稀释至 $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

锰标准储备溶液($50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$): 称取预先在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘 1 h, 并在干燥器中冷却至室温的 MnO_2 0.080 5 g ($\text{MnO}_2 \geq 97.5\%$), 置于 50 mL 烧杯中, 加入 HCl(1:1), 加热溶解完全, 赶尽气体, 冷却后, 移入 1 L 容量瓶中, 此溶液含 Mn $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

8-羟基喹啉溶液: 称取 0.075 8 g 8-羟基喹啉加入 3 mL 无水乙醇溶解, 用水稀释至 250 mL, 此溶液含 8-羟基喹啉 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

十二烷基苯磺酸钠溶液: 称取 0.018 3 g 于 50 mL 烧杯

收稿日期: 2006-05-08, 修订日期: 2006-08-16

基金项目: 科技部创新基金项目(03C26213200932)和江苏大学高级人才基金项目(04JDG017)资助

作者简介: 李春香, 女, 1964 年生, 江苏大学化学与化工学院副教授 * 通讯联系人 e-mail: yys@ujs.edu.cn

中,加入 3 mL 无水乙醇溶解,用蒸馏水定容至 250 mL,此溶液含十二烷基苯磺酸钠 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

所用试剂皆为分析纯,实验用水为一次蒸馏水。

1.2 仪器测定条件

火焰原子吸收法测定铜和锰的工作条件见表 1。

Table 1 Instrument working conditions

元素	波长 /nm	灯电流 /mA	光谱通带 /nm	燃气流量 /($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	燃烧器高度 /nm
Cu	324.7	3.0	0.4	2 000	6.0
Mn	279.5	3.0	0.2	1 500	7.0

1.3 实验方法

在 100 mL 烧杯中加入金属离子溶液及一定量的 8-羟基喹啉溶液,调节 pH 值后,静置 20 min。再加入 10 mL 十二烷基苯磺酸钠溶液,搅拌均匀后转入浮选池中,通氮气控制流速为 $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,鼓泡浮选 15 min,停止通气。待泡沫层稳定后,弃去下层水溶液,然后用 1 mL 无水乙醇消泡,用 1% 盐酸溶解并定容至 25 mL,在选定的工作条件下,用原子吸收仪测定,计算浮选率。

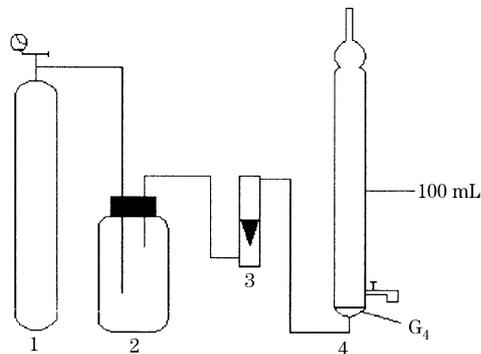


Fig. 1 Gas flotation device

1: 氮气钢瓶; 2: 缓冲瓶; 3: 气体流量计; 4: 浮选池

2 结果与讨论

2.1 浮选条件的选择

2.1.1 溶液 pH 条件选择

用 NaOH 溶液调节溶液酸度,测定单一离子沉淀浮选的最佳 pH 值。由图 2 可知,当 pH 9 时,铜的回收率达到稳定。pH 10 时锰的回收率达到稳定。对铜和锰进行分离时控制 pH 为 9。

2.1.2 沉淀剂用量的选择

保持 $3 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 金属离子浓度不变,改变 8-羟基喹啉的用量,测定金属离子回收率,如图 3 所示。8-羟基喹啉用量在 3 mL 以上回收率即达到稳定,而用量过大,会使背景值升高,对测定不利。实验用量为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 3.5 mL。

2.1.3 十二烷基苯磺酸钠用量的选择

十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂,与沉淀之间仅存在静电引力,非化学计量反应,所以其用量只需形成稳定的泡

沫层即可。改变十二烷基苯磺酸钠用量,测定金属回收率,若用量太少,浮选不完全,用量太大会使定容后溶液浑浊不均而影响测定。实验选其用量 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 10 mL。

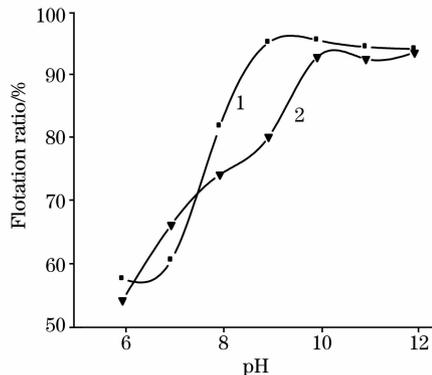


Fig. 2 Effect of pH on flotation ratio

1: Cu; 2: Mn

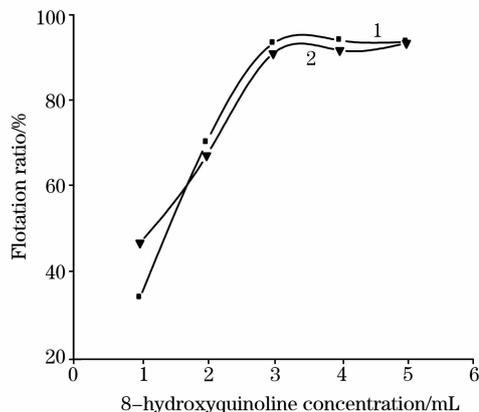


Fig. 3 Effect of the concentration of 8-hydroxyquinoline

1: Cu; 2: Mn

2.1.4 氮气流速的影响

改变氮气流速测定沉淀浮选完全所需时间。氮气流速小,形成的泡沫层稳定,回收率高,但所需时间较长。氮气流速大会造成溶解溅出,形成的泡沫层不稳定而且含大量的水从而会影响测定。实验选择流速为 $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.1.5 浮选时间的影响

保持氮气流速 $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,通气 15 min,泡沫层稳定 1 min,可使浮选率稳定在 93%。再延长时间对浮选无大贡献,实验浮选时间 15 min,泡沫层稳定 1 min。

2.1.6 乙醇用量的影响

乙醇作为消泡剂,其用量直接影响测定。用量过大会使背景值升高,对测定不利。实验选用 1 mL。

2.1.7 溶解酸种类的影响

考察了 HCl, H_2SO_4 , HNO_3 不同酸溶解沉淀对测定的影响,发现 HCl, HNO_3 几乎没有什么影响,而 H_2SO_4 对测定值影响较大,故本实验选用 1% HCl 作为溶解酸。

2.1.8 静置时间的影响

实验表明沉淀形成后,在 20~60 min 内,Cu 和 Mn 能定量回收,本文选择的沉淀静置时间为 20 min。

2.2 浮选分离实验

在 pH 9 条件下,保持 75 μg Cu 不变,改变 Mn 的量,使 Mn/Cu 为 1, 2, 4, 6, 8, 10, 测定 Cu 的浮选率,见表 2。当 Mn/Cu \geq 8 时,铜的浮选率小于 90%。

Table 2 Correlation between Mn/Cu and the flotation ratio of Cu

Mn/Cu	1	2	4	6	8	10
Cu 浮选率/%	95.1	92.7	92.4	90.3	85.3	80.6

2.3 共存离子的干扰

考察了常见离子对铜、锰浮选行为的影响。对 75 μg Cu 和 80 μg Mn, 下列离子量不影响测定(mg): K^+ , Na^+ (75), Ca^{2+} , Mg^{2+} (15); Fe^{2+} (0.75); Pb^{2+} , Al^{3+} (0.3); Zn^{2+} , Cd^{2+} (0.15); Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} (7.5)。

2.4 工作曲线及方法的精密度和检出限

取 Cu 和 Mn 标准溶液配制 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 溶液,为保持标液与浮选液成分大致相同,在标液中分别都加入一定量 8-羟基喹啉和乙醇,用 FAAS 法测定吸光度,并绘制工作曲线。用最小二乘法处理得 Cu 的线性回归方程为: $A=0.1018c+0.0304$, (A 为吸光度, c 为浓度 μg

$\cdot \text{mL}^{-1}$)。相关系数 $r=0.9996$; Mn 的线性回归方程为: $A=0.0983c+0.0269$ (A 为吸光度, c 为浓度 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。相关系数 $r=0.9987$ 。

对 7 份含 75 μg Cu 的 100 mL 溶液进行平行测定,最后定容 25 mL,结果的平均值为 3.1 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $\text{RSD}=3.44\%$, 15 份空白溶液测定值的标准偏差为 0.52%。求得方法的检出限为 $1.59 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

对 7 份含 75 μg Mn 的 100 mL 溶液进行平行测定,最后定容 25 mL,结果的平均值为 2.9 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $\text{RSD}=3.51\%$, 15 份空白溶液测定值的标准偏差为 0.76%。求得方法的检出限为 $3.52 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.5 样品分析

称取适量样品,放入瓷坩锅中,用酒精喷灯缓慢加热至炭化,然后放入马弗炉中逐步升温,保持 500 $^{\circ}\text{C}$ 干灰化处理 4 h,至样品完全灰化(呈灰白色),取出冷却后加 15 mL 浓硝酸置于电炉上缓慢加热,使溶液始终保持微沸状态,直至蒸干,最后用 1% 硝酸溶液溶解,离心,洗涤并定容 100 mL。移取一定量上述溶液按试验方法测定 Cu 和 Mn 含量,并进行加标回收实验,结果见表 3。

对于分析样品的痕量金属,常用 FAAS 方法,亦可参阅文献[15]。

Table 3 Determination and recovery of Cu and Mn in foodstuff($n=5$)

样品	元素	测定平均值 / $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	相对标准差 RSD / $\%(n=5)$	加标量 / $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	回收量 / $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	回收率 / $\%$
红豆	Cu	0.68	2.1	1.0	0.99	99.4
	Mn	0.49	3.2	1.0	0.84	89.3
绿豆	Cu	0.98	2.3	1.0	0.97	98.4
	Mn	0.57	2.8	1.0	0.90	93.6
黄豆	Cu	0.52	3.2	1.0	1.01	100.7
	Mn	0.63	3.6	1.0	0.80	87.6
荞麦	Cu	0.47	2.4	1.0	0.96	97.3
	Mn	0.51	3.2	1.0	0.86	90.7

参 考 文 献

- [1] YAN Yong-sheng, HUANG Wei-hong, LU Xiao-hua(闫永胜, 黄卫红, 陆晓华). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2004, 23(4): 25.
- [2] YAN Yong-sheng, QIN Yong-chao, LU Xiao-hua(闫永胜, 秦永超, 陆晓华). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2003, 19(1): 48.
- [3] YAN Yong-sheng, XU Wan-zhen, WANG De-ping, et al(闫永胜, 徐婉珍, 王德萍, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2006, 26(2): 25.
- [4] LI Chun-xiang, CHEN Ting-yu, YAN Yong-sheng(李春香, 陈婷玉, 闫永胜). Chemical Reagents(化学试剂), 2006, 28(9): 527.
- [5] ZHANG Yi-min, YAN Yong-sheng, LU Xiao-hua(张义民, 闫永胜, 陆晓华). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2002, 22(3): 113.
- [6] LIU Bao-sheng, CHEN Cai-ping, ZUO Ben-cheng(刘保生, 陈彩萍, 左本成). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(1): 102.
- [7] CHEN Ting-yu, LI Chun-xiang, YAN Yong-sheng(陈婷玉, 李春香, 闫永胜). Chemical Reagents(化学试剂), 2006, 28(8): 485.
- [8] YANG Yong-sheng, XU Wan-zhen, JIA Li-qun, et al(闫永胜, 徐婉珍, 贾立群, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2006, 26(3): 77.
- [9] Alexandrova L, Grigorov L. Int. J. Miner. Process, 1996, 48: 111.
- [10] Medina B Y, Torem M L, de Mesquita I M S. Minerals Engineering, 2005, 18: 225.

- [11] CHEN Zhao-guo, LI Qiong, GUO Feng(陈昭国, 李 琼, 郭 峰). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 1999, 15(1): 52.
- [12] LI Lin, FENG Yi-jun, HUANG Gan-quan(李 琳, 冯易君, 黄淦泉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(3): 354.
- [13] Katarina Cundeva, Trajce Stafilov. Talanta, 1997, 44(3): 451.
- [14] CI Yun-xiang, ZHOU Tian-ze(慈云祥, 周天泽). Coordination Compound of Analytical Chemistry(分析化学中的配位化合物). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 1986.
- [15] XUE Guo-qing, LIU Qing, HAN Xiao-mei, et al(薛国庆, 刘 青, 韩晓梅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1173.

Study on the Determination of Trace Cu and Mn in Foodstuff Preconcentration by Precipitate Flotation and FAAS

LI Chun-xiang, CHEN Ting-yu, YAN Yong-sheng*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

Keywords In the present paper, the use of 8-hydroxyquinoline(oxine, HQ) complexes in precipitate flotation to separate and preconcentrate Cu and Mn, using SDBS as collector, followed by AAS spectrophotometric determination is proposed. The optimum conditions of precipitate flotation were studied. The effects of several parameters of flotation processes condition on single metal ions precipitation-flotation and multi-metal ions coprecipitation-flotation of Cu and Mn at pH 9 were investigated. The experimental results show that the flotation rate of Cu is supreme with pH 9. Under the condition of pH 9 and changing the ratio of concentration, when $Mn/Cu \geq 8$, the recovery rate of Cu is less than 90%. This method is simple, rapid, accurate, sensitive and precise and avoids using the virulent organic solvent. The linear range of Cu is $0.5\text{--}5.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ with the correlative coefficient of 0.999 6, detection limit of this method was found to be $1.59 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, the linear range of Mn is $0.5\text{--}5.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ with the correlative coefficient of 0.998 7, and the detection limit of this method was found to be $3.52 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. The method was applied to the determination of Cu and Mn in foodstuff, and the recovery is 87.6%–100.7%, The result was satisfactory.

Keywords Precipitate flotation; FAAS; 8-hydroxyquinoline; Copper; Manganese

(Received May 8, 2006; accepted Aug. 18, 2006)

* Corresponding author