

# 在抗坏血酸存在下正丙醇-碘化钾-硫酸铵体系 萃取分离锑(III)的研究

郭 鹏<sup>1</sup>, 司学芝<sup>2</sup>, 牛媛媛<sup>1</sup>, 钟 黎<sup>1</sup>

(1. 信阳师范学院化学化工学院, 河南信阳 464000;

2. 河南工业大学化学化工学院, 河南郑州 450052)

**摘要:**研究了在抗坏血酸存在下正丙醇-碘化钾-硫酸铵体系萃取分离和富集 Sb(III)的行为及与一些金属离子分离的条件。结果表明,硫酸铵能使正丙醇的水溶液分成两相,在分相过程中,Sb(III)与碘化钾生成的(SbI<sub>4</sub><sup>-</sup>)与质子化正丙醇(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>)形成的缔合物[SbI<sub>4</sub><sup>-</sup>][C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>]能被正丙醇相完全萃取。当正丙醇、碘化钾和硫酸铵的浓度分别为30%(V/V)、0.40 mol/L、0.20 g/mL时,Sb(III)的萃取率达到96.9%以上,Pb(II),Mn(II),Fe(III),Zn(II),Al(III),Cr(III),Ni(II),Cu(II)和Mg(II)基本不被萃取,实现了Sb(III)与上述金属离子的分离。

**关键词:**锑(III);正丙醇;碘化钾;硫酸铵;萃取分离

中图分类号:O657.32

文献标识码:A

锑在电子、机械、医药、化工和军事等领域被广泛应用,锑在地壳中的含量为0.0001%,若要对锑进行准确分析测试,在很多情况下必须进行分离和富集。溶剂萃取是分析化学领域应用较多的分离和富集方法之一,传统的溶剂萃取锑的方法,主要是用不溶于水的四氯化碳、三氯甲烷、苯、甲苯和乙醚等有机溶剂作萃取溶剂,但这种异相萃取、异相分离的方法严重污染环境和损害操作人员的健康,所以应用上受到限制。因此,研究新的、绿色环保的锑分离与富集方法,是化学工作者的课题之一。近年来,利用无毒、易溶于水的小分子醇类作萃取溶剂进行析相萃取分离金属离子的方法由于绿色环保而受到重视<sup>[1-6]</sup>。本文是以易溶于水且无毒的正丙醇为萃取溶剂进行析相萃取分离Sb(III)的研究。结果发现,硫酸铵能使正丙醇的水溶液分成两相,在分相过程中,Sb(III)与碘化钾生成的(SbI<sub>4</sub><sup>-</sup>)络阴离子与质子化正丙醇(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>)形成的缔合物[SbI<sub>4</sub><sup>-</sup>][C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>]能被正丙醇相完全萃取,Pb(II),

Mn(II),Fe(III),Zn(II),Al(III),Cr(III),Ni(II),Cu(II)和Mg(II)不被萃取而和Sb(III)分离。与传统的有机溶剂萃取分离相比,该体系在微量Sb(III)的分析测试中有很好的实用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

UV-754型分光光度计(上海第三分析仪器厂);pHS-3C精密pH计(上海雷磁仪器厂)。

碘化钾溶液:0.33 g/mL;正丙醇;抗坏血酸溶液:10 g/L;各种金属离子标准溶液按文献<sup>[7]</sup>配制。

所有试剂均为分析纯,水为蒸馏水。

### 1.2 实验方法

于25 mL磨口比色管中,加入一定量金属离子标准溶液、碘化钾溶液、抗坏血酸溶液、正丙醇、硫酸铵固体;用1.0 mol/L盐酸调节pH,并用0.01 mol/L盐酸定容至10 mL。充分振荡,放置至溶液分成正丙醇-水两相,用碘化钾为显色剂,

收稿日期:2011-04-01

基金项目:河南省教育厅自然科学研究计划项目(2006150023),信阳师范学院青年基金项目(20100059)

作者简介:郭 鹏(1972-),男,副教授,主要从事分析化学的教学与研究工作;E-mail:pengguo747@sina.com

在 465 nm 处分光光度法测定水相或正丙醇相中 Sb(III) 的含量<sup>[8]</sup>, 计算 Sb(III) 的萃取率。其他金属离子的萃取率按文献<sup>[8]</sup>中相应的分光光度法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正丙醇与水分相条件的选择

正丙醇与水可以任何比例混溶, 试验表明, 氯化钠、碳酸钠和硫酸铵均能使正丙醇与水分相。但在强碱性的碳酸钠溶液中, Sb(III) 及一些金属离子都会生成沉淀, 无法进行萃取分离。以氯化钠为盐析剂时 Sb(III) 与 Pb(II) 不能完全分离。综合考虑后选择硫酸铵作正丙醇与水分相的盐析剂。10 mL 水溶液中含 3.0 mL 正丙醇时, 析出正丙醇相体积与硫酸铵用量有关, 硫酸铵为 1.0 g 时, 析出正丙醇相体积为 2.65 mL, 硫酸铵为 1.5 g 时析出正丙醇相体积为 2.87 mL, 固定硫酸铵为 2.0 g 时, 平行 5 次试验析出正丙醇相体积稳定在 2.99 ~ 3.01 mL 之间。实验选择硫酸铵用量为 2.0 g (0.20 g/mL)。

### 2.2 碘化钾浓度对 Sb(III) 萃取的影响及萃取机理

固定正丙醇和硫酸铵的浓度分别为 30% (V/V) 和 0.20 g/mL, 试验碘化钾浓度对 Sb(III) 萃取率的影响。结果表明, 无碘化钾存在时, Sb(III) 不被萃取, 随着碘化钾浓度的增加, Sb(III) 的萃取率随之增加, 当碘化钾浓度达到 0.35 mol/L 时, Sb(III) 的萃取率达到 96.9% 以上, 再增加碘化钾浓度, 经过多次平行测定, Sb(III) 的平均萃取率都在 96.9% ~ 98.2% 范围内波动。实验选择碘化钾浓度为 0.40 mol/L。

从上述试验结果及 Sb(III) 和正丙醇的化学性质推测萃取机理可能是: 在酸性水溶液中一部分正丙醇分子生成质子化正丙醇 ( $C_3H_7OH_2^+$ ) 阳离子, Sb(III) 与 KI 生成稳定的 ( $SbI_4^-$ ) 络阴离子, 带正电荷的 ( $C_3H_7OH_2^+$ ) 进一步与带负电荷的 ( $SbI_4^-$ ) 缔合生成  $[SbI_4^-][C_3H_7OH_2^+]$  离子缔合物, 根据相似相溶原理, 正丙醇相极易溶解含有正丙醇分子的离子缔合物, 因此  $[SbI_4^-][C_3H_7OH_2^+]$  被正丙醇相萃取。

### 2.3 抗坏血酸的作用及用量

在正丙醇-碘化钾-硫酸铵体系中, Sb(III) 不能与 Fe(III) 和 Cu(II) 有效分离, 为此, 加入抗坏血酸将 Fe(III) 和 Cu(II) 还原成 Fe(II) 和 Cu(I), Fe(II) 不被萃取而和 Sb(III) 完全分离, Cu(I) 与碘化钾生成 CuI 沉淀

在水相底部而和 Sb(III) 完全分离。10 mL 试液中加 0.5 mL 10 g/L 的抗坏血酸溶液即可。若已知没有 Fe(III) 和 Cu(II) 可不加抗坏血酸。

### 2.4 酸度对不同金属离子萃取率的影响

在上述选定的条件下, 试验了酸度对不同金属离子萃取率的影响, 结果见表 1。从表 1 的分离测定数据看出, 正丙醇-碘化钾-硫酸铵体系在 pH 1 ~ 3.5 酸度范围内, 能使 Sb(III) 的萃取率达到 96.9% 以上, 而 Pb(II), Mn(II), Fe(III), Zn(II), Al(III), Cr(III), Ni(II), Cu(II) 和 Mg(II) 在此酸度范围内基本不被萃取, 分离试验时固定溶液 pH 值为 2。

表 1 酸度对金属离子萃取率的影响

Table 1 Effect of pH on extraction yield of metal ions

金属离子 Metal ions	不同 pH 值的萃取率 (%)					
	Extraction yield of different pH					
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
Sb(III)	96.9	97.3	97.6	97.8	98.1	97.9
Pb(II)	0	-0.1	0	0	0	0
Mn(II)	1.2	1.1	1.4	1.6	1.5	1.7
Fe(III)	4.3	5.5	4.9	4.8	5.1	5.7
Zn(II)	1.7	2.5	2.3	2.1	3.0	2.8
Al(III)	0.1	-0.5	0.3	-0.1	0.2	0.1
Cr(III)	3.9	4.3	4.9	5.1	4.7	4.6
Ni(II)	5.6	6.1	5.3	5.9	5.4	5.8
Cu(II)	0.2	-0.3	-0.1	0.2	0.4	0.3
Mg(II)	0.0	0.3	0.2	-0.1	0.4	0.2

### 2.5 干扰试验

分离测定 5 mg/L Sb(III) 溶液, 相对误差控制在 ±5% 以内时, 1000 倍的 Pb(II), Cu(II), Mg(II), Al(III) 和 Mn(II) (未做上限试验), 950 倍的 Zn(II), 830 倍的 Cr(III), 560 倍的 Fe(III), 510 倍的 Ni(II) 不干扰。

### 2.6 试样分离

在上述选定条件下, 分别试验了合成试样二元及多元混合体系中 Sb(III) 与其他金属离子的分离情况, 结果见表 2、表 3。从表 2、表 3 的分离测定数据看出, Sb(III) 的萃取率都达到 96.9% 以上。由此可以看出, 本体系能使 Sb(III) 与 Pb(II), Mn(II), Fe(III), Zn(II), Al(III), Cr(III), Ni(II), Cu(II) 和 Mg(II) 离子得到很好的分离。必须指出, Pb(II) 和 Cu(II) 分别是以 PbSO<sub>4</sub> 和 CuI 的形式沉淀在水相底部而不被正丙醇相萃取。

表 2 二元混合体系中金属离子的分离和测定结果

Table 2 Results for the separation and determination of metal ion in binary mixture systems

二元混合离子溶液 Binary Mixed ion solution	离子加入量(mg) Ions added		水相中测出的离子量(mg) Ions found in water phase		萃取率(%) Extraction yield	
	Sb	Me	Sb	Me	Sb	Me
	Sb(III)-Pb(II)	100	1 000	2.3	1000.4*	97.7
Sb(III)-Mn(II)	100	1 000	1.9	980.7	98.1	1.9
Sb(III)-Fe(III)	100	1 000	2.4	949.2	97.6	5.1
Sb(III)-Zn(II)	100	1 000	1.8	975.8	98.2	2.4
Sb(III)-Al(III)	100	1 000	2.6	997.4	97.4	0.3
Sb(III)-Cr(III)	100	1 000	3.1	952.1	96.9	4.8
Sb(III)-Ni(II)	100	1 000	2.0	943.3	98.0	5.7
Sb(III)-Cu(II)	100	1 000	2.2	1 000.6*	97.8	-0.1
Sb(III)-Mg(II)	100	1 000	2.9	999.4	97.1	0.1

注(Note): Me 表示除 Sb(III) 以外的其它金属离子, \* 表示沉淀。(Me represent the other metal ions except Sb(III), \* represent the precipitate.)

表 3 多元混合体系中金属离子的分离和测定结果

Table 3 Results for the separation and determination of metal ions in multiple systems

体系 System	混合离子 Mixed ions	离子加入量(mg) Ions added	水相中测出的离子量( $\mu\text{g}$ ) Ions found in water phase	萃取率(%) Extraction yield
1	Sb(III)	200	4.2	97.9
	Pb(II)	500	500.7*	-0.1
	Mn(II)	500	491.3	1.7
	Fe(III)	500	472.7	5.5
	Zn(II)	500	488.9	2.2
2	Al(III)	500	498.1	0.4
	Sb(III)	200	5.8	97.1
	Cr(III)	500	473.3	5.3
	Ni(II)	500	474.6	5.1
	Cu(II)	500	501.1*	-0.2
	Mg(II)	500	498.7	0.3

\* 表示沉淀。( \* represent the precipitate. )

### 3 结论

建立了从 Pb(II), Mn(II), Fe(III), Zn(II), Al(III), Cr(III), Ni(II), Cu(II) 和 Mg(II) 离子混合液中分离和富集 Sb(III) 的新体系, 该体系不仅对 Sb(III) 的萃取率高, 所用试剂价廉易得, 不污染环境, 操作简单, 是一种很好的分离和富集 Sb(III) 的新方法, 在分析化学领域将有很好的应用前景。

### 参考文献:

[1] Bulgariu L, Bulgariu D. The extraction of Zn(II) in aqueous PEG (1550)-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> two-phase system using Cl<sup>-</sup> ions as extracting agent[J]. J. Serb. Chem. Soc, 2007, 72(3): 289-291.

[2] 李春香, 韩娟, 徐小慧, 等. 乙醇-硫酸铵双水相萃取-火焰原子吸收光谱法测定镉[J]. 冶金分析, (Metalurgical Analysis), 2009, 29(09):

[3] 吴艳平, 孙志武, 梁舒萍. 硫酸铵-3,5-二溴水杨基荧光酮-乙醇体系萃取分离钼[J]. 理化检验: 化学分册 (Physical Testing and Chemical Analysis: Part B Chemical Analysis), 2008, 44(3): 258-260.

[4] 翟秋阁, 司学芝, 马万山. KBr-乙醇-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系析相萃取分离和富集铈的研究[J]. 分析试验室 (Chinese Journal of Analysis Laboratory), 2009, 28(12): 55-58.

[5] 李玉玲, 沈久明, 汪玲, 等. 钼与铈、钨、钨和铈的浮选分离研究[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版 (Journal of Xinyang Normal University: Natural Science Edition), 2010, 23(1): 131-133.

- [6] 沈久明, 李玉玲, 朱晓明. Ir(IV)与 Mo(VI), Ga(III), Ce(III)和 V(V)的浮选分离研究[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版(Journal of Xinyang Normal University: Natural Science Edition), 2010, 23(3): 447-449.
- [7] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册: 第二分册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982: 7.
- [8] 马钦科 Z. 元素的分光光度测定[M]. 郑用熙, 任奇钰, 冯克聪, 等译. 北京: 地质出版社, 1983: 116.

## Study on extraction separation of antimony(III) by *n*-propyl alcohol-potassium iodide-ammonium sulfate system in the presence of ascorbic acid

GUO Peng<sup>1</sup>, SI Xue-zhi<sup>2</sup>, NIU Yuan-yuan<sup>1</sup>, ZHONG Li<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** The behavior and conditions of extraction separation and concentration of Sb(III) from other metal ions by *n*-propyl alcohol-potassium iodide-ammonium sulfate system in the presence of ascorbic acid were investigated. The results showed that *n*-propyl alcohol aqueous solution could be well divided into two phases when ammonia sulfate was added. The complex  $[SbI_4^-][C_3H_7OH_2^+]$  formed by  $SbI_4^-$  (the reaction product of Sb(III) with potassium iodide) and protonized *n*-propyl alcohol ( $C_3H_7OH_2^+$ ) could be fully extracted by *n*-propyl alcohol phase in phase separation process. When the system contained 0.40 mol/L potassium iodide, 0.2 g/mL ammonia sulfate and 30% *n*-propyl alcohol (V/V), Sb(III) was well separated from Pb(II), Mn(II), Fe(III), Zn(II), Al(II), Cr(III), Ni(II), Cu(II) and Mg(II), and the extraction recoveries of Sb(III) was over 96.9%.

**Key words:** antimony; *n*-propyl alcohol; potassium iodide; ammonium sulfate; extraction separation

### 2012 年冶金及材料分析检测人员培训班安排

第一期(预计开班时间:2012年3月5~4日)	第二期(预计开班时间:2012年5月21~25日)
◎金属材料室温拉伸试验方法(GB/T 228.1-2010)	◎金属材料室温拉伸试验方法(GB/T 228.1-2010)
# 固体无机材料中碳硫及氧氮氢分析技术	◎扫描电镜和电子探针分析技术
# 电感耦合等离子体光谱分析技术(ICP 光谱)	# 火花源原子发射光谱分析技术(直读光谱)
第三期(预计开班时间:2012年8月20~24日)	第四期(预计开班时间:2012年11月5~9日)
◎金属材料室温拉伸试验方法(GB/T 228.1-2010)	◎金属材料室温拉伸试验方法(GB/T 228.1-2010)
※经典湿法分析(重量法、滴定法、分光光度法)	# 弯曲/冲击试验技术
◎金相低倍及高倍检测技术	◎X 射线荧光光谱分析技术

注:1)培训地点:钢铁研究总院(北京);2)各班培训费用为: # 1800 元/人, ◎ 2000 元/人, ※ 2400 元/人; NTC 考核费用 500 元/人/项技术; 3)预计开班时间为初步拟定, 各种不可预期的原因均有可能影响开班时间, 除报名学员外, 恕不能一告知相关变动; 4)开班前十天报名截止, 正式的报到通知将于开班前一周通知报名学员, 并在网上发布: <http://www.nacis-cn.com>; <http://www.yejinfenxi.cn>.

钢铁研究总院分析测试培训中心  
中国金属学会分析测试分会秘书处

地址: 北京市海淀区学院南路 76 号 14 信箱  
邮编: 100081  
网址: [www.yejinfenxi.cn](http://www.yejinfenxi.cn); [www.nacis-cn.com](http://www.nacis-cn.com)

E-mail: [training@analysis.org.cn](mailto:training@analysis.org.cn)  
电话: 010-62183362, 62182652, 62183851  
传真: 010-62182652, 62182584