

汞(II)在罗丹明 B-乙醇-硫酸铵体系中的析相萃取分离

牛明改¹, 司学芝², 马冬冬¹, 马万山^{*1}

(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:研究了罗丹明 B-乙醇-硫酸铵体系析相萃取 Hg^{2+} 的行为及与一些金属离子分离的条件。结果表明,乙醇的水溶液在硫酸铵的作用下分成醇/水两相,在相分过程中, HgCl_4^{2-} 与罗丹明 B(RhB)生成的 $[\text{HgCl}_4^{2-}][\text{RhB}^+]_2$ 能被乙醇相萃取。当溶液中罗丹明 B、乙醇和硫酸铵的浓度分别为 0.21 mg/mL、30% (V/V) 和 0.30 g/mL 时, HgCl_4^{2-} 的萃取率达到 96.8% 以上, Co^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 Ag^+ 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 $\text{Ti}(\text{IV})$ 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 和 Ru^{3+} 基本不被萃取,实现了 Hg^{2+} 与上述金属离子的分离。

关键词:汞(II); 罗丹明 B; 乙醇; 硫酸铵; 萃取分离

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2016)03-0077-04

很多试样中汞的含量很低且组成复杂(如近海污染鱼类、化妆品等),要想准确测定,测试前必须进行富集和分离。在各种分离和富集方法中,液液萃取技术由于比较简便,是经常首选的分离和富集方法之一。但汞的传统液液萃取方法都是使用乙醚、环己酮、苯、吡啶和四氯化碳等这类有机溶剂作萃取溶剂^[1],这类萃取溶剂不仅毒性大且难溶于水,而且萃取时经常有乳化现象发生而导致两相难以彻底分离,最终使得分离和富集的效果不太理想。由于上述原因,在崇尚绿色生活环境的当今社会,汞的传统液液萃取方法的应用受到限制。因此,很有必要研究环保且简便的萃取分离和富集汞的新方法。乙醇或丙醇极易溶于水,但加入一些无机盐析剂后,乙醇或丙醇很容易从其水溶液中析出来,醇相和水相界面无乳化现象而很清晰,在醇相析出的过程中,一些金属络离子可以从其水溶液中萃取出来,达到分离和富集的目的,这种利用析出醇相来富集和分离金属离子的技术研究已有一些报道^[2-10]。笔者研究发现,当乙醇的水溶液中含有罗丹明 B 和 HgCl_4^{2-} 时,加入硫酸铵后,乙醇从其水溶液中析出时可以将 Hg^{2+} 以 $[\text{HgCl}_4^{2-}][\text{RhB}^+]_2$ 的形式萃取

出来,而 Co^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 Ag^+ 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 $\text{Ti}(\text{IV})$ 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 和 Ru^{3+} 在此过程中不能被萃取,这样就实现了这些离子与 Hg^{2+} 的分离,对 Hg^{2+} 的单次萃取率高达 96.8% 及以上,这种萃取汞的新方法不但绿色环保,而且与 Hg^{2+} 分离的金属离子较多,操作也较简便,在分析测试领域有较好的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

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

Hg^{2+} 标准溶液: 1.000 mg/mL, 准确称取 1.618 2 g 硝酸汞,置于 200 mL 烧杯中,加入 5.0 mL 硝酸和 45 mL 水使之完全溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀;罗丹明 B 溶液: 3 g/L,称取 3 g 罗丹明 B 置于 1 000 mL 烧杯中,加入 1 000 mL 1 mol/L 盐酸使其溶解后转入棕色试剂瓶中; pH 2 的硫酸: 在 500 mL 烧杯中加入 200 mL 水,在不断搅拌下慢慢滴加 2.0 mol/L 的硫酸至 pH \approx 2 (用精密 pH 试纸检测);其他金属离子标准溶液按

收稿日期: 2015-10-10

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2006150023)

作者简介: 牛明改(1973-),女,硕士,副教授,主要研究方向为金属离子的分离与富集; E-mail: niungm1973@163.com

* 通讯联系人: 马万山,男,教授; E-mail: mawansxy@126.com

文献[1]配制。

所有试剂均为分析纯;水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

将一定量金属离子标准溶液、0.7 mL 罗丹明 B 溶液、3.0 g 硫酸铵固体和 3.0 mL 乙醇加入到标有体积刻度的 25 mL 比色管中,用 2.0 mol/L 硫酸调节溶液 pH \approx 2,并用 pH 2 的硫酸定容至 10 mL。剧烈振荡约 10 s 后静置至乙醇从溶液中完全析出,用分液漏斗将两相分开,分别测定水相中各金属离子的含量并计算萃取率。Hg²⁺ 是用双硫脲分光光度法测定^[11],其他金属离子分别按文献[11]中的方法测定。

2 结果与讨论

2.1 硫酸铵用量对乙醇水溶液分相的影响

将适量的硫酸铵加入到乙醇的水溶液后,在硫酸铵的盐析作用下,乙醇可从其水溶液中析出,乙醇相浮在水相上面,无乳化现象而界面清晰。硫酸铵的用量对分相的影响情况可参考文献[9],在 10 mL 的乙醇水溶液(其中乙醇的体积分数是 30%)中加入 3.0 g 硫酸铵(这时溶液中硫酸铵的质量浓度是 0.30 g/mL),乙醇可从其水溶液中完全析出并浮在水相上面。

2.2 罗丹明 B 溶液用量对 Hg²⁺ 萃取率的影响和萃取机理

按照实验方法,试验了罗丹明 B 溶液用量对 Hg²⁺ 萃取率的影响,结果见图 1。

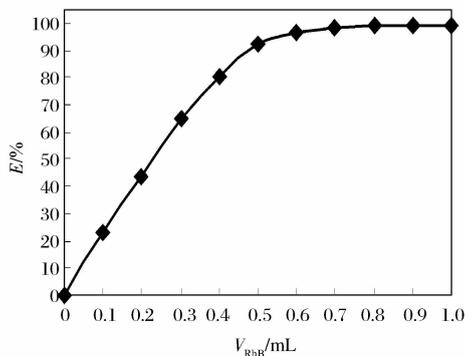


图 1 罗丹明 B 溶液用量对 Hg²⁺ 萃取率的影响

Fig. 1 Effect of the amount of rhodamine B solution on the extraction yield of Hg²⁺

由图 1 可知:无罗丹明 B 时 Hg²⁺ 的萃取率为 0;随着罗丹明 B 溶液用量的增大,Hg²⁺ 的萃取率先是逐渐增大后保持稳定;当罗丹明 B 溶液的用量为

0.6~1.0 mL 时,Hg²⁺ 的萃取率基本保持稳定,在 96.8%~99.8% 范围内波动。因此,分离实验中固定加入 0.7 mL 罗丹明 B 溶液(这时溶液中罗丹明 B 的质量浓度为 0.21 mg/mL)。

由上述实验结果结合 Hg²⁺ 和罗丹明 B 的化学性质,推测该体系的萃取机理可能是:罗丹明 B (RhB) 在溶液中离解成 [RhB]⁺ 阳离子, Hg²⁺ 与 Cl⁻ (罗丹明 B 溶液中有大量的 Cl⁻) 生成 HgCl₄²⁻ 阴离子,然后 HgCl₄²⁻ 与 [RhB]⁺ 生成稳定的三元缔合物 [HgCl₄²⁻][RhB]₂⁺。由于 [HgCl₄²⁻][RhB]₂⁺ 中的 RhB⁺ 含有 4 个疏水基团(-C₂H₅),而乙醇相的乙醇分子含有大量(-C₂H₅)基团,根据相似相溶原理可知,[HgCl₄²⁻][RhB]₂⁺ 很容易被萃取到乙醇相中。

2.3 溶液酸度对 Hg²⁺ 萃取率的影响

为了防止一些金属离子水解,该体系的萃取分离宜在酸性条件下进行。通过反复试验,结果发现,将溶液的酸度(用硫酸调节)控制在 pH 1.5~5.0 的酸度范围内,不但 Hg²⁺ 没有发生水解沉淀现象,且其萃取率都能达到 96.8% 以上,而且 Co²⁺、Cr(Ⅲ)、Ag⁺、Mg²⁺、Ni²⁺、Al³⁺、Ti(Ⅳ)、Pb²⁺、Fe³⁺、Sn(Ⅳ)和 Ru³⁺ 在此酸度范围内基本不被萃取,也没有水解沉淀现象。一些易水解的金属离子如 Al³⁺ 和 Ti(Ⅳ)在此酸度范围内没有水解沉淀,分析其可能原因是由于在此萃取体系中含有较高浓度的 Cl⁻, Al³⁺ 和 Ti(Ⅳ)主要是以 AlCl₂⁺、AlCl₂⁺、AlCl₃、AlCl₄⁻、TiCl₃⁺、TiCl₂²⁺、TiCl₃⁺、TiCl₄ 等的形式存在,使得游离的 Al³⁺ 和 Ti(Ⅳ)的浓度较低,从而避免了其水解。实验最终选择在 pH 2 时对 Hg²⁺ 进行萃取分离。

2.4 合成水样的分离

移取各金属离子标准溶液,合成二元及多元混合水样,按上述确定的条件,对 Hg²⁺ 与其他金属离子的萃取分离情况进行了分析,结果见表 1~表 2。从表 1~表 2 可以看出: Hg²⁺ 在该体系中有很高的萃取率,并能与 Co²⁺、Cr(Ⅲ)、Ag⁺、Mg²⁺、Ni²⁺、Al³⁺、Ti(Ⅳ)、Pb²⁺、Fe³⁺、Sn(Ⅳ)和 Ru³⁺ 离子有效分离。需要指出的是, Pb²⁺ 和 Ag⁺ 是以 PbSO₄ 和 AgCl 的形式沉淀在水相底部而不被萃取;而 Sb(Ⅲ)和 Au³⁺ 在此体系中有较高的萃取率而不能与 Hg²⁺ 分离。进一步试验表明,当溶液中有 0.1 mol/L N-烯丙基-N'-(对苯磺酸钠)硫脲存在时,可以掩蔽 Sb(Ⅲ)和 Au³⁺ 的干扰。

表 1 二元混合体系中金属离子的分离和测定结果

Table 1 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 Ions added/ μg		水相中测出的离子量 Ions found in water phase/ μg		萃取率 Extraction yield/%	
	Au^{3+}	Me	Au^{3+}	Me	Au^{3+}	Me
	Hg^{2+} - Co^{2+}	50	500	1.4	478.4	97.2
Hg^{2+} - Cr(III)	50	500	0.6	474.3	98.8	5.1
Hg^{2+} - Ag^+	50	500	1.3	506.9*	97.4	-1.4
Hg^{2+} - Mg^{2+}	50	500	0.9	475.6	98.2	4.9
Hg^{2+} - Ni^{2+}	50	500	1.6	491.5	96.8	1.7
Hg^{2+} - Al^{3+}	50	500	1.5	484.1	97.0	3.2
Hg^{2+} - Ti(IV)	50	500	0.4	477.4	99.2	4.5
Hg^{2+} - Pb^{2+}	50	500	0.7	500.9*	98.6	-0.2
Hg^{2+} - Fe^{3+}	50	500	0.5	485.7	99.0	2.9
Hg^{2+} - Sn(IV)	50	500	1.1	484.3	97.8	3.1
Hg^{2+} - Ru^{3+}	50	500	0.8	480.9	98.4	3.8

注: Me 表示除 Hg^{2+} 以外的其他金属离子; * 表示沉淀, 溶液总体积是 10 mL.

表 2 多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 ions in multiple systems

体系 System	混合离子 Mixed ions	离子加入量 Ions added/ μg	水相中测出的离子量 Ions found in water phase/ μg	萃取率 Extraction yield/%
1	Hg^{2+}	50	1.2	97.6
	Co^{2+}	300	285.2	4.9
	Cr(III)	300	283.7	5.4
	Ag^+	300	306.9*	-2.3
	Mg^{2+}	300	286.6	4.5
	Ni^{2+}	300	293.1	2.3
2	Al^{3+}	300	289.0	3.7
	Hg^{2+}	50	1.0	98.0
	Ti(IV)	300	284.3	5.2
	Pb^{2+}	300	300.3*	-0.1
	Fe^{3+}	300	289.9	3.4
	Sn(IV)	300	286.4	4.5
	Ru^{3+}	300	290.2	3.3

注: * 表示沉淀, 溶液总体积是 10 mL.

3 工业废水中 Hg^{2+} 的萃取分离和测定

取 100 mL 工业废水(河南省分析测试中心提供), 置于烧杯中, 加入 12 mL 硝酸和 4 mL 高氯酸, 加热消解, 蒸至近干。用 0.1 mol/L 盐酸定量转入 25 mL 容量瓶中定容^[12]。从中移取 1.00 mL 试液按实验方法分离和测定 Hg^{2+} , 5 次平行分离和测定 Hg^{2+} 的平均值为 29.1 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 3.9%。与参考值 30.4 $\mu\text{g/L}$ (河南省分析测试中心测定值)比较, 回收率为 95.7%。

参考文献:

[1] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册: 第 2 分册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982: 7-9, 210-211.
[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, 2009, 29(9): 60-65.

LI Chun-xiang, HAN Juan, XU Xiao-hui. Determination of cadmium by ethanol-ammonium sulfate two-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(9): 60-65.

[3] 韩金土, 司学芝, 张会杰, 等. 碘化钾-正丙醇-锗(IV)三元缔合物萃取分离锗[J]. 冶金分析, 2012, 32(1): 71-74.

HAN Jin-tu, SI Xue-zhi, ZHANG Hui-jie. Extraction separation of germanium with potassium iodide-1-propanol-germanium(IV) ternary complex[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(1): 71-74.

[4] 段香芝, 司学芝, 马冬冬, 等. 锡与钼、镓、铈和钨的绿色析相萃取富集和分离研究[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2015, 28(1): 91-93.

DUAN Xiang-zhi, SI Xue-zhi, MA Dong-dong, et al. Studies on green extraction and enrichment separated of Sn from Mo, Ga, Ce and W by phase separation[J]. Journal of Xinyang Normal University: Natural Science Edition, 2015, 28(1): 91-93.

[5] 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, 2008, 44(3): 258-260.

WU Yan-ping, SUN Zhi-wu, LIANG Shu-ping. Separation of molybdenum(VI) by the extraction system containing $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3,5-dibromosalicylfluorone and ethanol [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2008, 44(3): 258-260.

[6] 郭鹏, 沈久明, 潘艳. 硫酸铵-乙醇-铬天青 S 体系萃取分离铝[J]. 分析试验室, 2013, 32(5): 39-41.

GUO Peng, SHEN Jiu-ming, PAN Yan. Extraction separation of aluminum in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ethanol-chrome azurol S system[J]. Chinese Journal of Analysis Labora-

- tory, 2013, 32(5): 39-41.
- [7] 段香芝, 司学芝, 李玉玲, 等. Ga(III)在罗丹明 B 和丙醇的水溶液中与 Zn(II)、Al(III)、Ir(IV)、Rh(III)、V(V)和 Ti(IV)的绿色萃取分离[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版, 2014, 27(4): 555-557.
- DUAN Xiang-zhi, SI Xue-zhi, LI YU-ling, et al. Green extraction separation of Ga(III) from Zn(II), Al(III), Ir(IV), Rh(III), V(V) and Ti(IV) in the aqueous solution of rhodamine B and 1-propanol[J]. Journal of Xinyang Normal University: Natural Science Edition, 2014, 27(4): 555-557.
- [8] 马万山, 钟黎, 高素英, 等. 硫酸铵-溴化钾-乙醇体系萃取分离金[J]. 分析化学, 2004, 32(1): 56-59.
- MA Wan-shan, ZHONG Li, GAO Su-ying et al. Extraction separation of gold by potassium bromide-ethanol in the presence of ammonium sulphate[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2004, 32(1): 56-59.
- [9] 曹书勤, 司学芝, 马万山. 乙醇-硫氰酸铵-硫酸铵体系绿色析相萃取分离铜[J]. 冶金分析, 2014, 34(4): 74-77.
- CAO Shu-qin, SI Xue-zhi, MA Wan-shan. Green phase extraction separation of indium by ethanol-ammonium thiocyanate-ammonium sulfate system[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(4): 74-77.
- [10] 李玉玲, 司学芝, 马冬冬, 等. TI(III)与 V(V)、Ti(IV)、Rh(III)和 Ir(IV)的析相绿色萃取分离[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版, 2014, 27(1): 100-102.
- LI YU-ling, SI Xue-zhi, MA Dong-dong, et al. Green extraction separation of TI(III) from V(V), Ti(IV), Rh(III) and Ir(IV) by phase separation[J]. Journal of Xinyang Normal University: Natural Science Edition, 2014, 27(1): 100-102.
- [11] 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, 1983:304-307.
- [12] 余自力, 程光磊. 金属离子分析技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:153-154.

Phase extraction and separation of mercury(II) in rhodamine B-ethanol-ammonium sulfate system

NIU Ming-gai¹, SI Xue-zhi², MA Dong-dong¹, MA Wan-shan^{*1}

(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 phase extraction and separation behaviors of Hg^{2+} in rhodamine B-ethanol-ammonium sulfate system as well as the separation conditions from some metal ions were discussed. The results showed that the aqueous solution of ethanol could be extracted and separated to ethanol/water phases in presence of ammonium sulfate. During the phase separation process, the $[HgCl_4^{2-}][RhB^+]_2$ formed by $HgCl_4^{2-}$ and rhodamine B (RhB) could be extracted by the ethanol phase. When the concentration of rhodamine B, ethanol and ammonium sulfate in solution was 0.21 mg/mL, 30 % (V/V) and 0.30 g/mL, respectively, the extraction rate of $HgCl_4^{2-}$ was higher than 96.8%. Meanwhile, other metal ions such as Co^{2+} , $Cr(III)$, Ag^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , $Ti(IV)$, Pb^{2+} , Fe^{3+} , $Sn(IV)$ and Ru^{3+} were not extracted, realizing the separation of Hg^{2+} from the metal ions above.

Key words: mercury(II); rhodamine B; ethanol; ammonium sulfate; extraction separation