

文章编号: 1003-7837(2006)02-0133-04

萃取分离-可见分光光度法测定 铝土矿浮选固体中的羟肟酸

唐朝艳, 蒋玉仁

(中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:先用稀盐酸将铝土矿浮选固体表面所吸附溶液的 pH 调至 2.0, 再加适量的蒸馏水, 使固体表面所吸附的羟肟酸富集在水溶液中, 然后将此溶液的 pH 调至 2.6, 最后在 505 nm 处测样品溶液的吸光度, 从而得知铝土矿浮选固体所吸附羟肟酸的量。同时, 对萃取剂的种类和用量及干扰离子等进行了研究。测量羟肟酸的相对标准偏差和回收率分别为 0.56%~1.29% 和 93%~110%。

关键词:可见分光光度法; 羟肟酸; 浮选固体; 萃取

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A

目前, 溶液体系中羟肟酸类化合物的测定方法很多, 主要包括分光光度法^[1]、定氮法^[2]、红外光谱法^[3]、热透镜光谱法^[4]及高效液相色谱法^[5]等方法。在铝土矿的浮选过程中, 加入的捕收剂羟肟酸(BHA)与矿物表面的 Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 等金属离子形成稳定的金属络合物, 这些络合物的水溶性及在各种有机溶剂中的溶解性都比较差。由于浮选精矿固体中 BHA 的含量极低, 且 BHA 在高温和强酸性条件下不稳定, 因此把 BHA 从固体表面解吸出来比较困难。到目前为止, 关于浮选精矿固体中 BHA 定量的测定方法鲜有文献报道。

本文介绍采用萃取分离-可见分光光度法测定铝土矿浮选固体中的羟肟酸含量。先用酸处理浮选固体使 BHA 解吸, 然后采用可见分光光度法测定浮选精矿和尾矿表面上的 BHA 的含量。

1 试验部分

1.1 仪器

756CRT 型紫外可见分光光度仪, PHB-4 型酸

度计(上海雷磁仪器厂), SHB-3 型循环水多用真空泵(郑州杜甫仪器厂), THZ-82 型水浴恒温振荡器(江苏金坛市仪器厂)。

1.2 试剂

显色剂: 用硫酸铁(分析纯)配制成浓度为 0.037 mol/L 的铁离子标准溶液。

BHA 标准溶液: 用苯甲羟肟酸配制成浓度为 0.004 mol/L 的标准溶液。

1.3 分析步骤

准确移取 1.0 mL 铁离子标准溶液于 25 mL 容量瓶中, 然后加入 3.0 mL BHA 标准溶液, 并用 0.1 mol/L 的稀盐酸调节溶液最终的 pH 为 2.6, 最后加入蒸馏水至刻度充分摇匀。以空白溶液作参比, 在 505 nm 处用 756CRT 型紫外可见分光光度仪测定溶液的吸光度, 再按照此分析步骤进行条件试验。

2 试验结果与讨论

2.1 BHA 的萃取

2.1.1 萃取酸度

收稿日期: 2006-03-30

作者简介: 唐朝艳(1977-), 女, 湖南衡阳人, 硕士。

取 10.0000 g 铝土矿样品,加入一定量的 BHA 标准溶液,使样品中 BHA 的含量为 203.9 mg/kg. 然后用稀盐酸调整固体表面所附溶液的 pH. 用蒸馏水萃取 30 min,得到样品溶液. 同时取等量铝土矿,不加 BHA,按照以上操作,制成空白溶液. 以空白溶液作参比,测定样品溶液在 505 nm 处的吸光度值,测定结果列于表 1. 由表 1 可知,当样品溶液 pH 低于 1.5 时, BHA 很容易水解;当 pH 为 2.0~3.0 时, BHA 与各种金属形成的络合物非常稳定;在近中性和碱性条件下,这些络合物在各种有机溶剂及蒸馏水中的溶解性都比较差. 因此,选取铝土矿固体表面所附溶液的 pH 为 2.0.

表 1 样品在不同 pH 条件下的吸光度
Table 1 Absorbance of samples at different pH

| 编号 | pH | 吸光度 | 编号 | pH | 吸光度 |
|----|-----|-------|----|-----|-------|
| 1 | 1.0 | 0.091 | 4 | 4.0 | 0.214 |
| 2 | 2.0 | 0.355 | 5 | 5.0 | 0.170 |
| 3 | 3.0 | 0.328 | 6 | 8.0 | 0.126 |

2.1.2 萃取时间

BHA 的稳定性较差,在强酸性条件下很容易发生水解、氧化及重排等现象. 试验结果表明,萃取的最佳时间为 30 min.

2.1.3 萃取溶剂

取 10.0000 g 铝土矿样品,加入一定量的 BHA 标准溶液,使样品中 BHA 的含量为 214.6 mg/kg,用稀盐酸调节固体样品表面所附溶液的 pH 为 2.0,再分别用 25 mL 不同的溶剂萃取 30 min,得到样品溶液. 同时称取等量铝土矿,不加 BHA 标准溶液,按照以上操作,制成空白溶液. 以空白溶液作参比,测定样品溶液的吸光度. 测定结果列于表 2. 由表 2 可知,蒸馏水对 BHA 的萃取能力最强. 因此,选用蒸馏水作为萃取溶剂.

表 2 不同萃取溶剂的萃取结果
Table 2 Extraction results using different solvent as extractant

| 编号 | 溶剂 | 吸光度 | 编号 | 溶剂 | 吸光度 |
|----|-----|-------|----|-----|-------|
| 1 | 苯甲醇 | 0.098 | 5 | 环己烷 | 0.090 |
| 2 | 硝基苯 | 0.109 | 6 | 甲苯 | 0.088 |
| 3 | 丙酮 | 0.256 | 7 | 环己醇 | 0.124 |
| 4 | 乙醇 | 0.213 | 8 | 蒸馏水 | 0.382 |

2.1.4 萃取溶剂用量

试验中发现,蒸馏水用量太少会影响萃取效率,

太多则 BHA 浓度太低. 对 1 g 固体样品,蒸馏水用量为 1.5 mL 较合适.

2.1.5 萃取温度

升高萃取温度可使 BHA 的溶解速度加快,同时也使 BHA 的溶解能力增大. 但是,由于 BHA 的热稳定性差,在较高的温度下很容易发生分解. 因此,选取在 50℃ 的恒温水浴箱中进行萃取.

2.2 测定条件

2.2.1 吸收曲线

吸收曲线如图 1 所示. 当波长处于 505~515 nm 时,吸光度值恒定. 因此,选取最大吸收波长 505 nm 为分析波长.

2.2.2 酸度影响

当样品溶液 pH<1.5 时, BHA 与金属离子形成的络合物不稳定;当 pH 约为 2.6 时,形成的络合物比较稳定且吸光度最大;当 pH>3.4 时,溶液中会析出氢氧化铁沉淀. 因此,将样品溶液的 pH 调至 2.6.

2.2.3 显色剂的用量

当显色剂硫酸铁标准溶液的用量在 0.5~5.0 mL 时,吸光度恒定且最大. 因此,选取显色剂的加入量为 1.0 mL.

2.2.4 显色时间及稳定性

在常温下, BHA 与铁离子快速形成络合物,瞬时显色完全,且该有色络合物在常温下稳定.

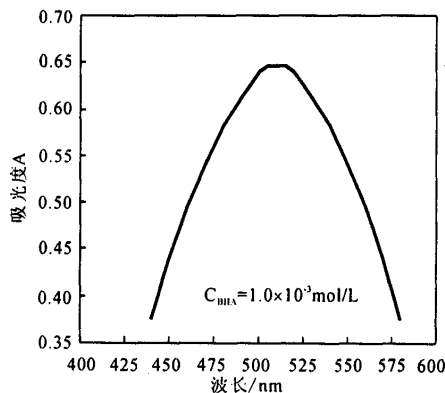


图 1 吸收曲线

Fig.1 Absorption curve

2.2.5 工作曲线

在选定的试验条件下,铝土矿样品中 BHA 的含量与样品溶液吸光度的关系如图 2 所示. 试验结

果表明,当样品中 BHA 的含量大于 3.5mg/kg 时,其吸光度与浓度的工作曲线的线性相关性极好,相关系数可以达到 0.99960.

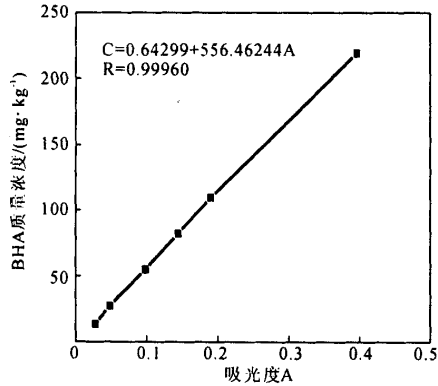


图 2 工作曲线
Fig.2 Working curve

2.2.6 BHA 的稳定性

取一定量的 BHA 标准溶液,加入 1.0 mL 显色剂,用稀盐酸调节溶液的 pH 为 2.6.在 505 nm 处测定溶液在不同时间的吸光度,如图 3 所示.由图 3 可知,BHA 的稳定性较差.样品最好在 30 min 内测定.

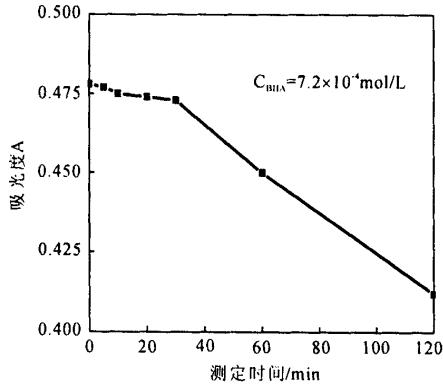


图 3 稳定性曲线
Fig.3 Stability curve

2.2.7 共存离子的影响及消除

按分析步骤,在 BHA 标准溶液中加入一定量的共存离子,阳离子以氯化物形式加入,阴离子以钠盐形式加入.显色后分别测其吸光度值.结果表明,当阳离子为钙离子、镁离子、铝离子和亚铁离子时,对 BHA 的测定没有影响;当阴离子为碳酸根和醋

酸根离子时,对测定也无影响;当硅酸根和六偏磷酸根离子浓度大于 $1\times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,溶液会变浑浊,影响 BHA 的测定.因此,在测定前应采用层析法除去硅酸根和六偏磷酸根离子.低分子有机酸对测定无干扰,而长碳链有机酸对测定影响较大,可在测定前用三氯甲烷萃取除去.

2.3 样品分析

准确称取 10.0000g 小试浮选精矿和尾矿及某现场精矿,用稀盐酸调节样品表面所附溶液的 pH 为 2.0,加入 15 mL 蒸馏水,充分振荡 30 min.然后真空过滤,往滤液中加入 1.0 mL 的硫酸铁标准溶液,将样品溶液的 pH 调节为 2.60,定容为 25 mL.同时,取 10.0000 g 铝土矿按照以上操作,制备空白溶液.以空白溶液作参比,测定样品溶液在 505 nm 处的吸光度.最后分别取样品加入 BHA 标准溶液,按照上述分析方法测定 BHA 的含量.表 3 和表 4 分别是样品中 BHA 含量的测定结果和加料回收试验的测定结果.结果表明,该方法的准确度和精确度较高.

表 3 样品中 BHA 含量的测定结果

| 样品 | 测定值/(mg·kg ⁻¹) | | | | | 相对标准 偏差/% |
|------|----------------------------|------|------|------|------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| 小试精矿 | 30.1 | 30.1 | 30.1 | 30.7 | 29.6 | 1.29 |
| 小试尾矿 | 63.0 | 63.0 | 63.5 | 62.5 | 63.0 | 0.56 |
| 现场精矿 | 41.3 | 41.3 | 40.7 | 41.3 | 41.9 | 1.03 |

表 4 BHA 含量准确度的测定结果

| 样品 | 原样含量 | 加入量 | 实测含量 | 误差 | 回收率 /% |
|------|------|-------|-------|------|-----------|
| | | | | | |
| 小试精矿 | 30.1 | 27.4 | 25.6 | -1.8 | 93 |
| | 30.1 | 54.8 | 58.2 | +3.4 | 106 |
| 小试尾矿 | 63.0 | 54.8 | 60.1 | +5.3 | 110 |
| | 63.0 | 109.6 | 102.8 | -6.8 | 94 |
| 现场精矿 | 41.3 | 27.4 | 27.0 | -0.4 | 99 |
| | 41.3 | 54.8 | 58.7 | +3.9 | 107 |

3 结 论

(1)采用溶剂萃取分离的方法,用稀盐酸对铝土矿浮选固体样品进行预处理,可有效地解吸和富集浮选样品表面吸附的羟肟酸.

(2)在常用的几种萃取剂中,蒸馏水对羟肟酸的

萃取效果最好。当固体样品表面所附的溶液 pH 为 2.0, 每克样品用 1.5 mL 蒸馏水时, 能充分解吸和富集浮选固体样品表面的羟肟酸。

(3) 采用该法对浮选固体样品中的羟肟酸进行定量分析, 具有灵敏度高、重现性好、结果准确及线性范围宽等优点。

参考文献:

- [1] 余雪花. 水溶液中羟肟酸测定方法的改进[J]. 有色金属选矿部分, 1990, (1): 23-24.
- [2] 北京矿冶研究总院有机浮选药剂分析组. 有机浮选药剂分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987, 209-213.
- [3] ROMAN R, VRATISLAV B, LUDMILA S, et al. On interpretation of a missing spectral band; IR spectra of acidic salts of benzohydroxamic acid[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2005, 61(8): 1899-1903.
- [4] PROSKURINE M A, ORLOVA N V, PIKHTAR A V, et al. Determination of Hydroxamic Acids by Thermal-Lens spectrometry[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2004, 59(5): 433-437.
- [5] ZHOU Chunshan, XIONG Xingan, WU Mingjian. HPLC determination of collectors used for the flotation of heavy metal minerals[J]. Fresenius' J Analytical Chemistry, 1997, 357(7): 894-896.

Determination of benzohydroxamic acid in solid samples from bauxite flotation by extraction-visible spectrophotometric method

TANG Chao-yan, JIANG Yu-ren

(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The pH of absorbed solution in the surface of floatation solids of bauxites was adjusted to 2.0 by muriatic acid, then hydroxamic acid absorbed in the surface of solids was enriched in aqueous solution by added moderate distilled water, finally, the absorption value of samples solution was determined at 505 nm after the pH of the solution was adjusted to 2.6, and the content of hydroxamic acid in the surface of floatation solids of bauxites could be found. The kinds and dosage of extractants and interference ions were also studied in this paper. The relative standard deviation and recovery of determined results of hydroxamic acid were 0.56%—1.29% and 93%—110%, respectively.

Key words: visible spectrophotometry; benzohydroxamic acid; flotation solid; extraction