

火焰原子吸收法测定卤水中铷和铯

陈完满 李品翠

摘 要

本文研究了利用磷钼酸晶体与浓硝酸铵直接作用,制备的大颗粒(大于80筛目)磷钼酸铵(简称AMP),对于卤水低含量($10^{-4}\%$ 以下)铷、铯的分离和富集以及4-仲-丁基-2(α -甲基)酚(简称BMBP)萃取的条件。

实验证明:AMP采用磷钼酸与浓硝酸铵直接作用的制备方法,具有简单、快速、颗粒大、透水性好等优点。在柱上交换条件下,铷和铯的吸附量分别为0.2和0.5毫克当量/克。其分配系数分别为:钾0.11、铷21.2、铯 >2000 。用于组分复杂的卤水以及矿物中铷和铯的分离、富集是一个比较好的交换剂。

试验还证明:不用硝酸铵溶液洗脱,仅在试样中预先加入定量的硝酸铵和硝酸混合溶液,可直接将大量的钾、镁等元素分离而铷和铯得到满意的富集。富集了的铷、铯,用碱溶的方法进行溶解,然后采用4-仲-丁基-2(α -甲基)酚萃取,原子吸收法测定。

为了使整个分析方法更加简化,将一般的交换柱改用经过改制的25毫升梨形分液漏斗,可使交换、分离、碱溶,萃取均在一个容器中进行,试验证明,这个方法是可行的。

经过以上几个方面的研究和探讨,解决了AMP所存在的缺点,使AMP用于分析上的分离更加快速,广泛。从而使一个繁杂、冗长的铷、铯分析,变成了简单,快速,应用较为广泛的分析方法。

方法的标准偏差为 ± 0.25 。

前 言

卤水中铷、铯含量常在 $10^{-4}\%$ 以下,而其他碱金属、碱土金属元素又是大量的,因此,在测定前必须预先分离、富集。文献中对铷和铯的分离、富集的方法很多,仅用无机离子交换剂就已有大量的研究和报导^[1-2]。阿部等人提出了水含氧化铯^[4];Bellertge介绍的磷酸铯^[5];РОГНСКИЙ用的亚铁氰化镍^[6];Smit等人又比较详细地研究了12—杂多酸铵盐的交换性能^[7]。

上述各种交换剂,对于溶液中铷、铯的分离性质各有其特点。对卤水中铷、铯的分离,我们认为,AMP较为适宜。其优点对铷和铯的选择性好,分离系数大,在酸性介

质中对多价离子几乎不吸附,所以,AMP适合于卤水中铷、铯的分离及富集。但是,AMP也存在一定的缺点,透水性差,易还原,对铯的吸附不易洗脱等。

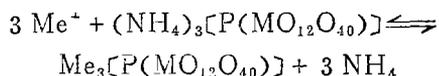
本文针对AMP所存在的缺点,进行了研究和探讨。提出了新的制备方法,解决了透水差、不易洗脱等问题。

另外,为了消除碱溶后大量磷钼酸根的影响,采用了4-仲-丁基-2(α -甲基)酚萃取铷、铯,从而又提高了测定灵敏度,使得复杂而又冗长的分析方法,更加简单化,为低含量的铷和铯测定提供了一个新的方法。

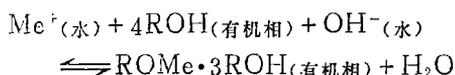
本法应用范围较为广泛,灵敏度高,较为准确。

一、原理

(一) 碱金属离子在 AMP 柱上的交换反应:



(二) 碱金属离子在碱性介质中与 BAMBP 的萃取反应:



Me^+ —碱金属离子。

R—苯酚化合物。

二、仪器与试剂

(一) 仪器及测定条件列于表 1:

表 1 测定铷和铯的工作条件

仪 器	用 YM—2 型单色仪组装的原子吸收光谱仪
波 长	Rb 7800 Å, Cs 8521 Å
狭 缝	0.15 毫米
灯 电 流	0.7~0.8 毫安
燃烧器高度	光轴下 3 毫米以下
乙 炔 流 量	700 毫升/分
空 气 流 量	4000 毫升/分

(二) 试剂:

1. AMP 的制备:

称取 100 克市售的磷钼酸晶体, 浸泡在 0.3M 浓度的硝酸和 8 M 浓度的硝酸铵混合溶液中, 静置 24 小时, 用抽滤法进行过滤, 用 1 M 浓度的硝酸铵溶液洗至中性, 置空气中干燥, 过 80 筛目备用。

2. 1M 浓度 BAMBP 的制备:

称取 63.5 克 BAMBP 溶液, 用重蒸馏煤油稀释, 转入 250 毫升容量瓶中, 稀至刻度。再倒入 500 毫升分液漏斗中, 加 1M 浓度氢氧化钠溶液 100 毫升, 振荡 5 分钟, 待分相后, 放去水相, 再加入 1M 浓度的盐酸溶液 100 毫升, 振荡 5 分钟, 放去水相, 加水洗至中性, 备用。

三、实验部分

(一) AMP 分离铷、铯的条件试验:

1. 硝酸铵浓度对钾、铷、铯、镁吸附的影响。

由于 AMP 对碱金属离子的吸附量大小, 与介质中存在的铵离子的浓度有关, 因此, 按以下的条件进行了试验。用 1 克 AMP 装柱, 试液酸度为 0.3M 浓度, 以每分钟 1 毫升的交换流速, 进行交换分离, 其结果如表 2。

试验结果证明了, 在交换介质中随着硝酸铵浓度的增加, AMP 对各种碱金属离子的吸附逐渐下降, 下降的顺序 $\text{Mg} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ 。从而可以得出结论, 只要在交换介质中加入 0.1M 浓度的硝酸铵, 就可以使大量的钾、镁离子不被吸附, 达到分离, 富集铷、

表 2 硝酸铵浓度对钾、铷、铯、镁的吸附影响

编 号	NH_4NO_3 (M)	K^+		Rb^+		Cs^+		Mg^+	
		加入量 (毫克)	吸附量 (毫克)	加入量 (毫克)	吸附量 (毫克)	加入量 (毫克)	吸附量 (毫克)	加入量 (毫克)	吸附量 (毫克)
1	0.10	1000	0.049	50.0	25.0	50.0	50.0	240	0.005
2	0.20	1000	0.039	50.0	17.5	50.0	50.0	240	0.004
3	0.30	1000	0.033	50.0	16.5	50.0	49.0	240	0.003
4	0.40	1000	0.024	50.0	14.5	50.0	49.0	240	0.002
5	0.50	1000	0.009	50.0	13.5	50.0	49.0	240	0.001

铷的目的,为不经洗脱既可达到分离钾、镁元素提供了依据。

2. 酸度对铷和铯的吸附影响。

Krtil 在文章中提到^[8],当氢离子浓度超过 2 M 时,对铷和铯在 AMP 上的吸附影响很大,而氢离子浓度在 1 M 浓度以下,对铷和铯在 AMP 上的吸附影响可以忽略。根据这一论述,介质中的酸度对铷和铯在 AMP 上的吸附是有一定的影响,因此,进行了以下的试验,其结果见表 3。

表 3 酸度对铷和铯吸附的影响

硝酸 (M)	铷		铯	
	加入量 (mg)	吸附量 (mg)	加入量 (mg)	吸附量 (mg)
0.10	25.0	24.8	50.0	50.0
0.30	25.0	24.6	50.0	50.0
0.50	25.0	24.7	50.0	50.0
1.00	25.0	24.5	50.0	50.0

表 3 的结果表明,酸度从 0.10~1.00 M 浓度的变化对铷的吸附影响很小,可以忽略,对铯几乎没有影响,与 Kitil 的论点相符。一般在交换过程中在试样中加入 0.3 M 浓度的酸度,可以防止还原又可拟制多价离子的吸附。

3. 交换流速对铷和铯的吸附影响。

采用动态交换,流速对被吸附的元素有影响,这个影响主要是由于 AMP 的结构所决定的。为了确保被吸附的元素全部吸附在 AMP 上,交换流速还是很重要的。因此,我们按以下的条件进行了试验。1 克 AMP,用 0.1 M 硝酸铵 0.3 M 硝酸为介质,进行装柱。铷和铯各为 50 毫克,以不同的流速交换吸附其结果如表 4。

从表 4 的结果可以看出,交换流速每分钟 3 毫升对铯的吸附没有影响,而对铷每分钟大于 1.5 毫升的流速对铷的吸附就有影响。一般交换流速控制在每分钟 0.5~1.0 毫升为宜。

表 4 交换流速对铷和铯吸附的影响

编号	流 速 (毫升/分)	铷 吸 附 (毫克)	铯 吸 附 (毫克)
1	3.0	14.0	50.0
2	1.5	14.0	50.0
3	1.0	18.0	50.0
4	0.5	18.0	50.0

4. AMP 柱上分离条件小结。

综上所述,利用大颗粒 AMP 柱上分离铷和铯,采用 0.1 M 硝酸铵 0.3 M 硝酸混合溶液为交换介质,每分钟 0.5~1.0 毫升的流速,即可分离大量的钾、镁等元素,又可以较好地富集铷和铯。

(二) BAMBP 溶液萃取铷和铯的条件

试验:

1. 碱度对 BAMBP 萃取铷和铯的影响。

文献中介绍^[8],碱度对铷和铯的萃取影响很大,为此,按以下条件进行试验。在 AMP 柱上分离钾、镁并富集铷和铯,经碱溶后,调至不同的碱度,以 1:1 的相比,进行萃取,其结果见图 1。

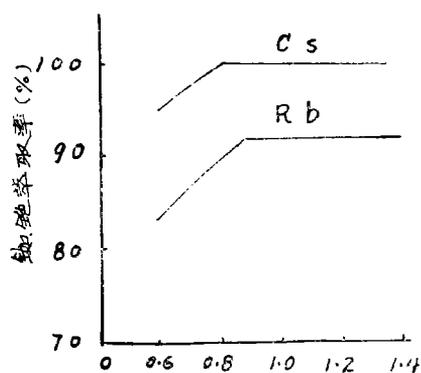


图 1 碱度(N)

图 1 的结果说明,碱度对 BAMBP 萃取铷、铯是随着碱度的增大,萃取率逐渐提高。为了使铷、铯的萃取率均达到百分之九十以上,碱度选用 0.8~1.0 M 浓度为最佳。

2. BAMBP 溶液浓度对铷和铯萃取的影响。

Arnold认为, BAMBp萃取铷时, BAMBp的浓度与萃取率成正比。在AMP分离, 富集铷和铯的基础上碱溶后, 调碱度为1 M浓度, 相比1:1, 进行了试验, 结果如图2。

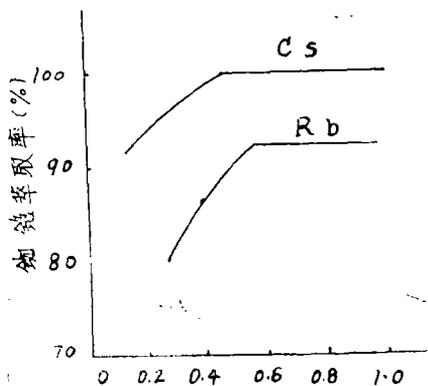


图2 BAMBp浓度(M)

试验结果证明了, Arnold的结论, 随着BAMBp浓度的增加, 铷和铯的萃取率逐渐提高。为了达到铷和铯的目的, BAMBp的浓度采用1 M浓度为适宜。

3. 相比对BAMBp萃取铷和铯的影响。

文献中提到^[10], 相比加大, 铷、铯、钾的萃取率增加, 当相比为2~3时, 铯的萃取率大于95%。按BAMBp 1M浓度, 碱度为1M浓度的条件, 进行了相比试验, 其结果如图3。

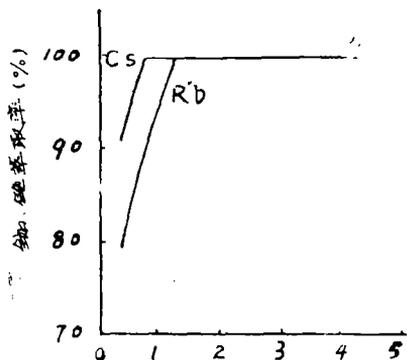


图3 相比(有/水)

图3的结果与文献中的结论是一致的, 相比在1~4的关系内进行萃取铷和铯, 可以得到满意的结果。

4. AMP对BAMBp萃取铷和铯的影响。

由于采用AMP富集铷和铯, 碱溶以后大量的磷酸根和铵离子被溶解在溶液中, 是否对BAMBp萃取铷和铯有影响, 需通过试验说明。为此, 在1 M浓度的碱度, 1:1的相比, 加铷、铯各20微克, 用1 M浓度的BAMBp萃取, 结果见图4。

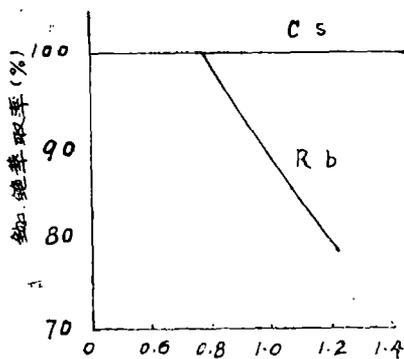


图4 AMP(克)

从图4的试验结果, 可以看出AMP的量不能大于1克, 否则对BAMBp萃取铷、铯有影响, 一般采用0.6~0.8克较为适合。

5. 萃取铷和铯的小结。

由试验1~4的结果, 可以得出以下的看法, 碱度1 M浓度, 相比1:1至1:4, BAMBp浓度1 M, AMP 0.6~0.8克, 振荡1分钟分相为最佳。

四、分析程序

(一) AMP交换柱的制备:

采用图5所示的分液漏斗作为交换柱。用0.1M浓度的硝酸铵0.3M浓度的硝酸混合溶液为介质, 称取0.8AMP, 倒入分液漏斗中, 待溶液澄清后, 以备试样交换。

(二) 试样的制备:

取适量(10~25微克)铷和铯的试样, 按1:5的稀释倍数进行稀释, 然后, 使试样中

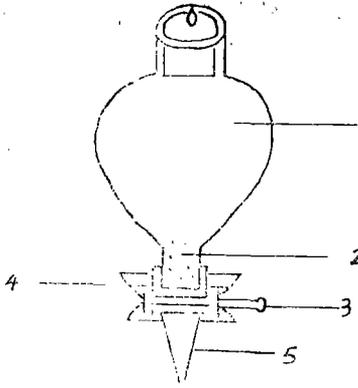


图5 1分液漏斗 2AMP 3螺旋夹
4胶管 5滴管

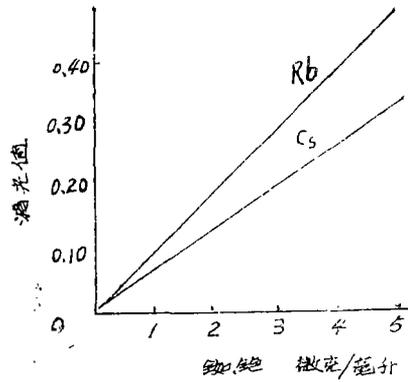


图6 标准曲线

含硝酸铵0.1M浓度硝酸为0.3M浓度，待交换分离。

(三) 试样交换:

将制备好的试样，倒入装有AMP的分液漏斗中，以每分钟1毫升的流速进行交换，待试样全部转入分液漏斗以后，用0.05M硝酸铵0.3M硝酸混合溶液中洗烧杯3~4次，每次2~3毫升，最后再用相同的溶液淋洗分液漏斗AMP4~5次，待溶液流干后，即可进行碱溶。

(四) 碱溶:

取6M浓度氢氧化钠3.4毫升，加入分液漏斗中，溶解AMP，待AMP全部溶解后，加钾20毫克，用水稀至10毫升以备萃取。

(五) 萃取:

在碱溶后的溶液中，加入10毫升BAMBP溶液，振荡1分钟，待分相后，将水相放掉，有机相以备原子吸收法测定。

(六) 标准曲线的配制:

称取0.6~0.8克AMP，分别倒入6个分液漏斗中，各加3.4毫升6M浓度的氢氧化钠溶液，待AMP溶解后，分别加入铷、铯各0.0、10、20、30、40、50微克，再各加20毫克钾，用水稀至10毫升，用10毫升1M浓度的BAMBP溶液萃取，然后与试样同时测定。曲线如图6。

(七) 结果计算:

$$Rb(Cs) \text{ 微克/毫升} = \frac{V_{有} \cdot C_x}{V}$$

V—试样体积(毫升)

V_有—BAMBP体积(毫升)

C_x—从曲线查得Rb或Cs的量(微克)

五、结 论

1. 利用磷钼酸晶体与浓硝酸铵直接作用，制备的AMP，颗粒大，透水性好，不用填充料，解决了AMP透水性不好的问题。

2. 在0.1M浓度的硝酸铵0.3M浓度的硝酸介质中，进行试样交换，不经淋洗过程即可将大量的钾、镁等元素分离并富集铷、铯。

3. 碱溶AMP，BAMBP萃取的方法与用硝酸铵液溶淋洗的方法比较，碱溶萃取法简单、快速，测定灵敏度高。

4. 利用改制的梨形分液漏斗代替管形的交换柱，可使交换试样，碱溶，萃取均在一个容器中进行，可提高测定方法的精密度和准确度。

六、参 考 文 献

- 1.《盐湖科技资料》1972，第二辑。
2. C. B. Amphlett, «Inorg. Ion Exchangers» London 1964.
3. V. Vesely & pekarek, «Talanta» 19. P. 219(1972).
4. M. Abe, «Bull. Chem. Soc. Japan»

42. P.2683(1969)。
5. D. Bellertge., et.al., «J. Inorg. Nucl. Chem.»29, P.2652(1967)
6. С.З.рогинский И Дрг., «радио-хим»2. P. 431(1960)。
7. J. Van. R. Smit, «J. Inorg. Nucl. Chem.»Vol.12.95~103 (1959)
8. J.Krtil & I.Krivy, «J.Inorg.Nucl. Chem.»25.P.1191 (1963)
9. W.D.Arnold, et.al., in clust. Eng. Chem. process Design Develop, 4. 249(1965)。
10. «用BAMBp从锂云母—石灰石提取锂母液中共萃铷、铯试验报告»冶金部有色研究院, 1977.10.内部资料。