



泡沫塑料富集金

薛 光 编著

北京大学出版社

泡沫塑料富集金

薛 光 编著

北 京 大 学 出 版 社

内 容 简 介

本书介绍了泡沫塑料的合成、结构、性质、吸附金的机理以及在金分析中的应用。结合作者的工作实践,着重阐述了泡沫塑料吸附金的条件和解脱金的方法,并列出了 18 个在生产中行之有效的测定地质试样以及其他物料中金的方法。书末三篇综述对金试样的焙烧和分解、金的富集分离和测定方法作了详细的介绍。反映了国内外金分析的最新进展。

本书适用于冶金、地质、采矿等部门从事金分析的科研人员和化验人员及大专院校分析化学专业的师生。

泡沫塑料富集金

薛 光 编著

责任编辑:段晓青

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 32 开本 5.375 印张 120 千字

1990 年 10 月第一版 1990 年 10 月第一次印刷

印数:0001—2,000 册

ISBN 7-301-00412-5/O·68

定价:3.05 元

序 言

分析化学是人们认识自然的手段之一。分析化学的两个基本要求是分析的灵敏度和分析的准确度。分析的灵敏度与所选择的方法有关,分析的准确度除了与所选择的方法有关外,还与采样、加工等过程有关。对勘查工作中金矿试样的分析,既希望其有很高的灵敏度,也希望其有很高的准确度。

高的灵敏度(如 $<1\text{ppb}$)已成为目前金矿地球化学勘查工作必不可少的要求。同样,高的准确度,对金矿地球化学勘查更为重要。因为,金的地球化学特性决定其既稀有、又易于成较粗的单质颗粒产出,分布极不均匀。样品分析品位的随机涨落幅度较大,容易在判断矿与非矿的问题上造成失误。

从金矿地球化学勘查的要求看,在高的灵敏度和准确度的前提下,金的分析测试方法必须具有简易、快速两个特点,其关键是把转入溶液中的金与其他干扰元素分开,或者从其他干扰元素中提取出来。泡塑吸附金所能做到的恰恰在于保证高的灵敏度和准确度的前提下,简易、快速地从其他干扰元素中提取出金,并使其富集。在这方面,全国许多测试单位都在研究运用,并在多种分析方法中,成功地应用了泡塑吸附金。

关于泡塑吸附金,薛光同志收集了国内外有关资料,对泡塑的合成性质、吸附金的机理和条件以及在分析上的应用等,进行了综合、归纳、整理,并列举了18个在生产中行之有效的简易、快速分析方法,其中,部分方法是薛光同志本人在近年工作中研究成功的。

书后的三个综述,一个是方法性的,两个是综述性的,特

别是两个综述性的,展示了金分析方法的进展。它使我们了解目前方法所处的位置,使我们既看到其优于过去方法的地方,也看到其将来仍要发展的趋势。

本书的编写,并非简单地适应目前全国金分析中出现的“泡塑热”形势,更重要的是为从事金分析的技术人员提供一本有益的参考书,为从事金矿勘查工作实验室推荐一批简易、快速的金分析方法。当然,我在这里过多地强调了本书在金矿资源勘查中的意义,实际上,由于金矿勘查对金的分析灵敏度和准确度较其他方面要求高,因此本书同时也适用于其他方面的金分析。

中国人民武警部队黄金指挥部

蒋 志

1989年3月3日于北京

目 录

绪 论	1
第一章 泡沫塑料的合成与结构组成	7
第二章 泡沫塑料的性质	10
第三章 泡沫塑料富集金的机理	12
3.1 物理吸附观点	12
3.2 溶剂萃取观点	14
3.3 离子交换观点	17
3.4 多类型吸附效应	18
第四章 泡沫塑料吸附金的条件	19
4.1 吸附的介质和酸度	19
4.2 吸附方式	20
4.3 吸附金的选择性	24
4.4 温度的影响	26
第五章 载体泡塑的分类及其吸附金的性质	27
第六章 泡塑吸附金的解脱方法	34
6.1 灰化解脱法	34
6.2 硫脲解脱法	35
6.3 亚硫酸钠解脱法	37
6.4 溶剂解脱法	37
6.5 硝酸加氧化剂消解法	38
6.6 载体显色法	39
6.7 硫氰酸铵-氨水-过氧化氢解脱法	41
第七章 泡沫塑料在金分析中的应用	42
7.1 应用概况	42

7.2 应用实例.....	50
7.2.1 泡沫塑料吸附氢醌容量法测定矿石中的金	50
7.2.2 泡沫塑料吸附碘量法测定矿石中的金.....	53
7.2.3 莫尔盐容量法测定岩石矿物中微量金.....	56
7.2.4 泡沫塑料吸附金试剂全差示分光光度法测定 矿石中的金.....	58
7.2.5 泡沫塑料吸附金试剂全差示分光光度法测定 化探样品中的痕量金.....	60
7.2.6 泡沫塑料吸附结晶紫全差示分光光度法测定 化探样品中的痕量金.....	63
7.2.7 泡沫塑料吸附催化比色法测定化探样品中的 痕量金.....	64
7.2.8 泡沫塑料吸附金试剂液珠萃取比色法测定化 探样品中的痕量金.....	67
7.2.9 泡沫塑料吸附 TMK 液珠萃取比色法测定矿石 中的金.....	70
7.2.10 三正辛胺泡塑吸附金试剂目视比色法测定化 探样品中的痕量金	73
7.2.11 泡沫塑料吸附火焰原子吸收法测定矿石中的 金	74
7.2.12 泡沫塑料吸附无火焰原子吸收法测定化探样 品中的痕量金	77
7.2.13 泡沫塑料吸附化学光谱法测定化探样品中的 痕量金	79
7.2.14 泡沫塑料吸附示波极谱法测定岩石矿物中的 金	81

7.2.15	泡沫塑料吸附载体显色法测定化探样品中的痕量金	83
7.2.16	泡沫塑料一次吸附载体显色法测定化探样品中的痕量金	86
7.2.17	泡沫塑料预富集无火焰原子吸收法测定天然水中的微量金	87
7.2.18	泡塑埋入法找金	90
综述 I	金试样的焙烧和分解	95
综述 I	金的湿法富集分离方法的进展	112
综述 II	金的测定方法的进展	129
参考文献		155

绪 论

目前在金属元素的富集分离方法中,泡沫塑料吸附富集分离是分析工作者最感兴趣的方法之一。

泡沫塑料富集分离技术在 1970 年首先由 Bowen^[1]提出,他成功地利用泡沫塑料富集了卤化物中的汞、金、铁、锑、铊、铍和钼离子以及硝酸溶液中的铀离子。Ross 等利用泡沫塑料制成的色层柱作为气体的捕集剂。Braun 等用泡沫塑料捕集水中污染物,如农药、多氯联苯胺等;1972 年他利用各种萃取剂处理泡塑研究了镍、铋、钨、钼、钒、铁与钴的分离与富集。

1976 年,我国湖北冶勘 604 队首先将泡沫塑料富集分离技术应用到金的分离与测定中。1980 年,唐国强利用泡沫塑料富集分离了铊。自此以后,泡沫塑料富集分离技术在我国得到了广泛的研究和应用。

近年来国内外学者发表了许多有关泡沫塑料富集分离金属元素的综述性文章。1978 年 Braun^[2]等综述了利用泡沫塑料富集分离水溶液中无机和有机离子以及空气污染物分析的进展。Hamon^[3]等在理论上探讨了泡沫塑料富集分离的机理,指出了泡沫塑料与有机试剂组成的各种体系及其用于分析的广泛前景。我国分析工作者熊昭春对泡沫塑料富集分离的机理和在分析上的应用进行了精心研究,相继发表了数篇综述性文章,对泡沫塑料的性质、富集分离的机理进行了探讨,并对其应用情况进行了总结^[4,5]。此后这类文章相继不断出现。

17 年来,泡沫塑料富集分离技术在分析化学中的应用越

来越广泛,有关论文逐年增加。如以 1970—1974 年为 100, 1975—1979 年为 224, 1980—1984 年则上升到 460, 1985 年又有 72 篇论文发表。近几年,在国内出现了“泡塑热”的形势。目前,泡沫塑料可富集的元素已达 57 种(表 1),从表 1 可见,这些元素主要分布在周期表中的 IIIA—VIIA, IB—VIIIB 区间,多为变价元素,其中钼、钽、钼、稀土、铌等元素富集分离体系是我国分析工作者首先研究的。表 2 列出了泡沫塑料富集金属元素的条件及应用情况。

表 1 泡沫塑料富集的元素在周期表上的分布

H*																	
Li	Be	B C* N O F															
Na	Mg	Al Si P* S Cl															
K	Ca	Sc	Ti*	V*	Cr*	Mn*	Fe*	Co*	Ni*	Cu*	Zn*	Ga*	Ge*	As*	Se*	Br	
Rb	Sr	Y*	Zr*	Nb*	Mo*	Tc*	Ru*	Rh*	Pd*	Ag*	Cd*	In*	Sn*	Sb*	Te	I*	
Cs	Ba*	La*	Hf*	Ta*	W*	Re	Os	Ir*	Pt*	Au*	Hg*	Tl*	Pb*	Bi*	Po	At	
Th* U*																	
Ce* Eu Yb* Gd* Ho* Tm* Tb* Lu* Er* Sm* Nd* Pr* Dy*																	

注:右上角带*的为泡沫塑料富集的元素

目前,金的泡沫塑料吸附富集分离已是金的富集分离法中应用最广泛的方法之一,已应用到金的容量分析、分光光度分析、极谱分析、化学光谱分析、催化光度分析、荧光分析、化学发光分析中。当前在金的分析法中出现了“泡塑热”,“泡沫塑料标准化研究”被列为国家级研究课题,已组织了专门的研究机构,探讨泡沫塑料富集分离金的技术,使泡沫塑料吸附体成为标准化试剂。

表 2 泡沫塑料富集金属元素的条件

试样	富集元素	介质	处理剂	分配系数 D 或吸附率 E
	Fe	1M HCl+6M LiCl		$1 \times 10^3 - 1 \times 10^4$
	Fe、V、Ce		四氯苯醌	
	Fe、Co、Zn	3M HN_4Cl + 1M NH_4SCN		$8 \times 10^3 - 8 \times 10^4$
硫氰 酸盐	Fe、Co	0.1M HCl + 0.05M H_2SO_4		>99%
水	Fe、Co、Mn	水	PAN 或丙酮	>99%
Ni	Co	40%氨水 + 60%醋酸	TNOA	> 10^6
	Co	稀 H_2SO_4 + 10%柠檬酸二钠	TNOA	99%
	Co	水	TBP+1-亚硝 基-2-萘酚	98.2%—99%
	Co	水	TBP+二乙基氨 磺酸二乙胺	99%—99.6%
	Co	水	Amberlite LA-1	
	Co	1—2M KCN + 1M NaCl		> 10^5
	Cr	水	1, 5-环 双重氮脲	

续表一

试样	富集元素	介质	处理剂	分配系数 D 或吸附率 E
	Cd、Cu	水	HBA	
天然水	Cd、Cu、Zn	水(pH8)	PAN	
水	Cu	水	红氨酸	
水	Pb、Zn	水	双硫脲	
	Hg、Zn、In	SCN ⁻		
化探样	Ag	EOTA + HNO ₃ - NH ₄ Cl(2 : 1)		90%—110%
岩石、 矿物	Ag	10% HCl	TNOA- 乙酸乙酯	
	Hg		双硫脲锌	>94%
	Hg		二硫代氨基 甲酸锌	>97%
	Hg		二乙基二硫代氨基 甲酸乙二胺	100%
天然水	Sn		同上或 3,4- 二硫醇	
	Sn	3—4M HCl		120—140
	Sn	0.12M HCl- 10MLiCl		5.6×10^3
	Sb	7M HCl		420—500
	Ga	0.85M HCl		6.3×10^2
Ni	Ni	水	二甲基乙二醛肟	

续表二

试样	富集元素	介质	处理剂	分配系数 D 或吸附率 E
	Ni, Bi, Pd	0.1M 高氯酸 + 3% 硫脲	TBP	
	$\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}$	1M HCl + 2M KCl(NH_4Cl)		$>10^6, 99\%$
	Pd	0.5M HCl + 0.15M NH_4SCN		1.8×10^4
	Pd, Pt			$>95\%$
	Pt	丙酮		230
	Pt, Ir	乙醚		$4.8 \times 10^3 -$ 1.1×10^4
	Rh, Ir	1—2M HCl + 0.03 —0.05M KSCN	丙酮	$>10^4$
	Rh	2M HCl + 1M LiCl		95%
	Ru	0.03—1M HCl + NH_4Cl		$>10^4$
河水	磷酸盐	Amberlite LA-2- 四氢呋喃 + TBP		
	Ba	苦味酸盐溶液		
	$\text{H}_3\text{PM}_{012}\text{O}_{40}$	HCl + LiCl (pH = 2)		100%

续表三

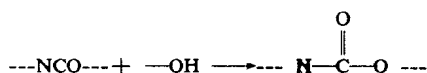
试样	富集元素	介质	处理剂	分配系数 D 或吸附率 E
化探样	Ta	1.2M HCl+ 0.135M NH ₄ F		3.5×10^3
海水	Th	水	D ₂ EHPA/TBP/ CCl ₄	
水	Th	水	0.15M PMBP+ 二甲苯	>98%
有机物	I、C、H	0.1M NaI+ 甲醛	丙酮	80%—95%

第一章 泡沫塑料的合成 与结构组成

聚氨酯泡沫塑料是由三羟聚醚、甲苯二异氰酸酯、异聚氨基相反应,再加交联剂二月桂酸二丁锡以及催化剂三乙烯二胺与少量水在高速搅拌下固化而成,其反应过程如下。

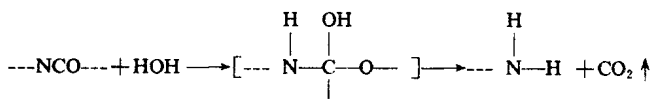
1. 碳链增长反应

异氰酸酯和聚酯生成聚氨酯的反应,实质上是异氰酸酯与醇基间的反应,生成氨基甲酸酯:



2. 放气反应

异氰酸酯与水作用放出 CO_2 :



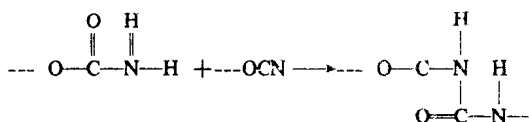
3. 胺与异氰酸酯反应

这是上一反应的继续,产物是脲的衍生物



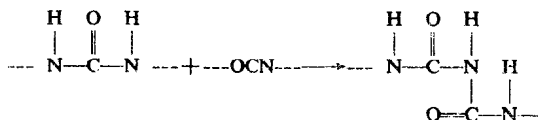
4. 交联与支化反应

氨基甲酸酯中与氮原子结合的氢与异氰酸酯反应,使线型聚合物形成支化和交联结构:



5. 缩二脲的形成反应

脲的衍生物与异氰酸酯反应又生成缩二脲



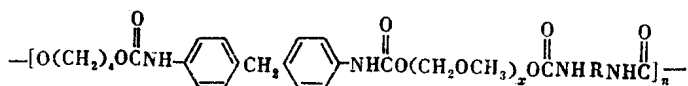
6. 羧基与异氰酸酯反应

反应产物如下

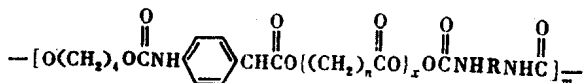


泡沫塑料分为聚醚型和聚酯型，它是由聚醚树脂和聚酯树脂与甲苯二异氰酸酯通过酰胺键交联而成。其结构式如下：

聚醚型泡沫塑料



聚酯型泡塑



聚醚树脂是由低分子氧化烯烃和多元醇经聚合而成的高

分子聚合物,而聚酯树脂是以低分子二元羧酸和多元醇合成,其原料是石油、天然气、煤、石灰石等。

在聚醚树脂与甲苯二异氰酸酯的聚合反应过程中还存在着一系列副反应,所以其生成物除泡沫塑料弹性体外,还有以下组分:氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲等含脲基氨基的化合物。从结构式可见,泡沫塑料分子中含有大量的极性基团羰基 $>C=O$ 和氨基 $>N-H$,这些基团的存在使泡沫塑料对金属离子发生极性吸附。