

# 聚氨酯泡沫塑料分离富集之应用与进展综述

河南地矿局地调二队实验室

熊昭春

在分析化学分离富集手段中,出现了一种独特的泡塑吸附技术,它已成功地用于各种物料的分析中。1970年, Bowen等<sup>[1,2]</sup>首次用泡塑萃取了卤化物中的汞、金、铁、铈、铊和钼离子,以及硝酸溶液中的铀离子。Ross<sup>[3,4]</sup>用泡塑作气体色谱中的捕集剂。有人<sup>[5]</sup>指出泡塑可捕集水中污染物如农药、多氯联苯等。Braun等<sup>[6-9]</sup>利用各种萃取剂处理泡塑,研究了镍、镓、钡、铈、钒、铁与钴的分离和抽提。十五年来,泡塑吸附技术取得了较大的进展。表1列出了1970—1984年发表论文数的增长状况,如1970—1974为100,那么,1975—1979为381,1980—1984则为800,因作者收集资料有限,实际数远大于此数。

国内于1976年报导<sup>①</sup>泡塑富集金的应用,由于其简便、稳定,易掌握,所以迅速获得推广,资料中有65.3%属于金的分析。1980年唐国强<sup>[10]</sup>探讨了铈的泡塑富集。如今已研究了泡塑对二十种元素的捕集行为。国外多侧重于泡塑捕集特性及其机理的研究,泡塑捕集范围已扩大至40种元素,从表2看出,它们主要分布在IB—VII B、III A—VII A、VIII族,多系变价元素,易形成各种配位型离子,作者预料,上述范围其他元素以及铜、铜系元素都有

可能被泡塑吸附。

1978年, Braun等<sup>[11]</sup>引用91篇文献,综述了可组成为液—固,气—固之泡塑分离与富集水溶液中无机和有机离子,和空气污染物分析的进展。Hamon等<sup>[12-18]</sup>引述52篇文献,讨论了业已提出的各种泡塑萃取机理,指出泡塑与有机试剂组成各种体系用于分析的广阔前景。国内也出现了有关泡塑吸附的评述<sup>[19-21]</sup>。

## 一、泡塑分离富集特征:

泡塑引入分离富集始自试金,这是因为它表现了对金的良好捕集特性,尽管作者们<sup>[22-24]</sup>的意见存在差异,但总的结论趋向一致,表3列出了泡塑捕集金的各种条件。

研究<sup>[25]</sup>表明,铈可与金同时被泡塑富集。在王水介质中,作者已在测金的同时获得钡、铈的标准曲线。但在灰分光谱中测定铈遇到困难,氯化铈在灰化时易挥发。

改变介质条件是扩大泡塑吸附能力与范围的重要途径。文献<sup>[26,27]</sup>于卤化物水相中以泡塑富集了钽等元素。Braun等<sup>[9]</sup>在氨水醋酸介质中实现了大

① 湖北冶勘604队化验室等,用泡沫塑料分离富集测定金的初步探讨,(1976)



<sup>47,48</sup> 二硫代氨基甲酸 锌<sup>47</sup> HBA<sup>56</sup> 二甲基乙二醛脲<sup>57</sup> 1, 5-环双重氮脲<sup>58</sup> 以及 3, 4-二硫醇<sup>59</sup> 四氯苯脲<sup>60</sup> 二乙基二硫代氨基甲酸二乙胺<sup>69,60</sup> 都曾负载于泡塑, 富集了各种物料中的金属离子, 最近有资料<sup>61</sup>以 PMBP-泡塑体系研究了对水中钍的萃取。有人<sup>23,26</sup>用矿物酸处理泡塑, 资料[35.62]指出丙酮处理泡塑前, 宜先用稀盐酸浸渍。

文献[12]提供了泡塑吸附分配系数计算公式。数据表明: 介质体系对分配系数影响极大。如文献[12]指出 HCl + KSCN 体系中的  $\text{Pd}(\text{SCN})_2^-$  分配系数为  $1.8 \times 10^4$ , 文献[17]从 HCl + LiCl 中萃取锡, D 为  $5.6 \times 10^3$ , 而纯盐酸溶液中萃取锡仅为  $1.2 - 1.4 \times 10^2$ 。泡塑从丙酮中萃取铀仅 225, 而从乙醚中萃取则高达  $4.8 \times 10^3$ <sup>[16]</sup>。

文献[17,39]指出泡塑吸附容量在 54.5—160 mg/g 之间, 故加入 0.05—0.5 克泡塑应已足够。

灰化解脱便于光谱测定, 可获得很低的检出限, 故有人<sup>[24,35,71,46,63-66]</sup>采用 AES 法或 ICP-AES 法测定地质样中的金、铀、钍。但泡塑灰化分解物污染环境, 因此用湿法解脱也很方便, 罗德荣等<sup>[22]</sup>以 2—3% 硫脲解脱吸附金, 效果不错, 由于处理方便, 快速、准确, AAS 法得到广泛的运用<sup>[26-27,30,31,33,67-69]</sup>。资料[23,70]以 MIBK 萃取灰分溶解物; 伍孝余等<sup>[52]</sup>将硫脲解脱液干燥、分别以火焰或无焰 AAS 测定, 检出限 1ppb。谢格波<sup>[53]</sup>则直接测量有色载体—泡塑的吸光度。

作者<sup>[35]</sup>以硫脲—亚硫酸钠混合液解脱金和铀, 资料[10]以 EDTA 洗脱铀而使金、铀分离, 资料<sup>[42]</sup>用盐酸或盐酸加硫脲回收了泡塑吸附之铜和银, 文献[55]以 IN 盐酸—丙酮洗脱铜、锌、镉, 亦有人<sup>[65,69,71]</sup>用丙酮解脱汞、铟及钴, 资料<sup>[31,71,72]</sup>用硝酸或王水使镉、铅、金、锌解脱, 亦有人<sup>[23,37,68,73]</sup>以硝酸与铋酸钠、高氯酸、氯酸钾之混合物分解泡塑, 以解脱金与钍。表 4 分述了泡塑捕集各类离子的吸附条件。

## 二、泡塑分离富集机理的研究

聚醚型泡塑系软质多孔弹性体, 开孔率 > 95%, 比表面积大, 通透能力强, 具有良好的耐化学性, 抗拉性, 便于取拿, 搓洗, 身兼载体、过滤、吸附三任, 因此引起人们的注意并不偶然。国内外已提出一系列泡塑吸附机理的解释<sup>[1,2,12-18,35,74-80]</sup>, 物理吸附曾有人<sup>[1]</sup>提及, 最近, 文献[80]研究了泡塑吸附金前后的 X-射线衍射图、红外光谱以及电镜照片, 发现泡塑结构在吸附中未出现结构变化, 具有

多层吸附特征, 指出极性表面活性剂可洗涤 98% 的金。

但 Bowen<sup>[1]</sup>指出泡塑吸附现象不可能仅由表面吸附解释, 提出溶剂萃取, 弱碱性离子交换等模式, 资料[9,13-15]认为泡塑吸附为醚类溶剂萃取。Hamon 等<sup>[12]</sup>指出聚醚型泡塑萃取性能远远优于聚酯型, 两者萃取机理可能根本不同。文献[13-15,17]推断: 聚醚型泡塑可视为具有适当介电常数的粘滞性液体溶剂。国内也有人认为泡塑醚式结构在吸附中起主导作用, 但均无法解释泡塑与乙醚萃取硫氰酸钯<sup>[12]</sup>的巨大差异。

资料[34]等都指出泡塑富集主要基于阴离子交换。作者<sup>[63]</sup>推测残余二异氰酸酯在王水介质中与水生成氨基或脲基衍生物, 可能具有某种活性, 能与氯金酸络阴离子交换。有人<sup>●</sup>认为异氰酸酯上的甲基受邻基效应的影响, 氮具有一定的活性, 可被三乙烯二胺等取代, 生成  $\text{R}'-\text{CH}_2-\text{RNH}^+$  基团, 与交换树脂基团相当, 其可供交换的  $\text{RNH}^+$  毫克当量为 0.2—0.22。实验表明: 该基团对  $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^+$ 、 $\text{Au}^{3+}$  不起作用, 但文献[80]通过电镜发现吸附后之泡塑聚集斑点乃是金集体, 而不是单个原子或金离子。

Hamon 等<sup>[12]</sup>指出: 聚氨酯塑料泡沫与薄膜红外吸收光谱显示其吸附之  $\text{Co}(\text{SCN})_2^-$  为四面体类型, 不是 Co 原子群, 未产生配位加成, 也未发现配位交换而引起的吸收光谱变化。他指出泡塑系由聚乙烯撑氧(PEO)和聚丙烯撑氧(PPO)交联之长链聚醚化合物, 经实验证明前者较后者为优。其能力随 PEO 百分比增长而增大。并认为: 在阴离子存在下, 某种阳离子(如碱金属)将与泡塑聚醚螺旋结构模式中心的氧缔合而溶剂化, 随后产生络阴离子的萃取, 这已由 X-射线检测器测量显示出。称之为阳离子螯合作用机理(CCM)模式。Khan 等<sup>[79]</sup>则认为阴离子会妨碍多元络合物磷酸盐的萃取, 采取一种氧醚型萃取的说法。

总之, 国内外对泡塑吸附机理的研究仅仅只是开始, 各种观点往往与试验者采取的条件与内容有关。作者认为: 泡塑捕集极可能是一种多元吸附现象, 其本身含有多种功能团, 在不同介质条件下, 其作用并不等同, 这就有可能使试验者得出截然不同的结论。可以预料, 泡塑吸附机理的奥秘, 将随

● 斯介善等, 聚氨酯泡沫塑料对金属离子交换原理的探讨, (1980)

表 4 各元素泡塑富集条件分述

Table 4 The concentration conditions of various elements by p.f.

试样	欲测元素	介 质	处 理 剂	分配系数D 或吸附率E	文献	
硫氰酸盐 水 Ni	Fe	1M HCl + 6M LiCl	四氯苯醌	$1 \times 10^3 - 1 \times 10^4$	12	
	Fe, V, Ce				8	
	Fe, Co, Zn	3M NH <sub>4</sub> Cl + 1M NH <sub>4</sub> SCN			$8 \times 10^3 - 8 \times 10^4$	42
	Fe, Co	0.1N HCl + 0.1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			>99%	39
	Fe, Co, Mn	水		PAN 或丙酮	>99%	54
	Co	40% 氨水 + 60% 醋酸		TNOA	>10 <sup>6</sup>	9
	Co	稀H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10% 柠檬酸二钠		TNOA	99%	53
	Co	水		TBP + 1-亚硝基-2-萘酚	98.2-99%	49
	Co	水		TBP + 二乙基氨基羧酸二乙胺	99-99.6%	49
	Co	水		Amberlite LA-1		48
天然水 水 水	Co	1-2M KCN + 1M NaCl		>10 <sup>6</sup>	12	
	Cr	水	1,5-环双胍脲		58	
	Cd, Cu	水	HBA		56	
	Cd, Cu, Zn	水 (PH = 8)	PAN		55	
	Cu	水	红氨酸		48	
	Pb, Zn	水	双硫脲		48	
	Hg, Zn, In	SCN			71	
	Ag	EOTA + HNO <sub>3</sub> - NH <sub>4</sub> Cl (2:1)		90-110%	42	
	Ag, Au	0.1M NaBr + 0.5-2% HCl	15-20% TNOA 之 TBP	90-101%	50	
	Ag	10% HCl	TNOA-乙酸乙酯		52	
化探样 岩石 岩石、矿物	Hg		双硫脲锌	>94%	47	
	Hg		二硫代氨基甲酸锌	>97%	47	
	Hg		二乙基二硫代氨基甲酸乙二胺	100%	59	
	Sn		同上或3,4-二硫醇		36	
	Sn	3-4M HCl		120-140	12	
	Sn	0.12M HCl-10M LiCl		$5.6 \times 10^3$	17	
	Sb	7M HCl		420-500	12	
	Ga	0.85M HCl		$6.3 \times 10^2$	12	
	Ni	水	二甲基乙二醛肟		57	
	Ni, Bi, Pd	0.1 M 高氯酸 + 3% 硫脲	TBP		67	
天然水	Pd(SCN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1M HCl + 2M KCl(NH <sub>4</sub> Cl)		>10 <sup>6</sup> , 99%	18	
	Pd	0.5M HCl + 0.15M NH <sub>4</sub> SCN		$1.8 \times 10^4$	12	
	Pd, Pt	5MN H <sub>4</sub> Cl + 0.12M NH <sub>4</sub> SCN		>95%	43	
	Pt	丙 酮		230	16	
	Pt, Ir	乙 醚		$4.8 \times 10^3 - 1.1 \times 10^4$	16	
	Rh, Ir	1-2M HCl + 0.03-0.05M KSCN	丙 酮	>10 <sup>4</sup>	34, 44	
	Rh	2M HCl + 1M LiCl		95%	45	
	Ru	0.3M-1M HCl + NH <sub>4</sub> Cl		>10 <sup>4</sup>	44	
	Au, Tl	10% 王水		≥97%	35	
	河水	磷酸盐	Amberlite LA-2-四氯咪喃 + TBP		51	
化采样 海水 水 有机物	Ba	苦味酸盐溶液			79	
	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	HCl + LiCl (PH = 2)		100%	81	
	Ta	1.2N HCl + 0.135M NH <sub>4</sub> F		$3.5 \times 10$	46	
	Th	水	D <sub>2</sub> EHPA/TBP/CCl <sub>4</sub>		37	
	Th	水	0.15M PMBP + 二甲苯	>98%	61	
	I, C, H.	0.1M NaI + 甲醛	丙 酮	80-95%	57, 62	

着对泡塑组份、结构及物化性质的深入研究而揭开。

### 三、泡塑分离富集应用前景

在探明泡塑吸附机理的基础上,有理由期望泡塑将与各种有机试剂组成不同分析目的萃取体系,并且根据各种需要,将会合成具有各种螯合基或其他官能基的泡塑,它们将具有高效、良好选择性,易处理,无污染等特点,这样,一些分析方法将可能改变其传统面貌,还可预料,用此泡塑制成的捕集器,不仅能捕集大气,水中污染物(如多氯联苯、农药等)与金属纤尘以监测环境,而且可用于三废处理回收。

有趣的是,正是海洋偶然发现了泡塑的捕集金性质,由于泡塑捕集具有极高的富集作用,因此,可以设想它将有可能是直接从海洋中提取金、铀、钍等金属,在海洋资源调查与利用中发挥效用。必须指出,泡塑床提金跻身入工业选冶技术中不是什么复杂问题,在其他元素上,泡塑捕集法的应用,同样只是时间问题。

### 参 考 文 献

- [1] Bowen J. H. M., J. Chem. Soc. (A), 1082 1970
- [2] Schiller et al., Anal. Chem. 54(2) 364 1971
- [3] Ross et al., Chromatogr. Sci., (8), 386 1970
- [4] Schnecko et al., Anal. Chem. (4), 109 1971
- [5] 引自分析文摘, J. Am. Wat. Wks. Ass 65(3), 220 1973
- [6] Braun T. et. al., Anal. Chim. Acta, 61 (2), 265 1972
- [7] Braun T. et. al., Talanta, 19, 828 1972
- [8] Braun T. et. al., Anal. Chim. Acta, 64 (1), 71 1973
- [9] Braun T. et. al., Anal. Chim. Acta, 64 (2), 77 1973
- [10] 唐国强等, 湖南地质实验, (1), 45 1980
- [11] Braun T. et. al., Anal. Chim. Acta, 99 (1), 1 1978
- [12] Hamon R. F. et. al., Talanta, 29(4), 313 1982
- [13] Gesser H. D. et. al., Sepn. Sc., 11(4), 317 1976
- [14] Gesser H. D. et. al., J. Chim. Phys-Chim., 74, 1072 1977
- [15] Oren J. J. et. al., Can. J. Chem. 57, 2032 1979
- [16] Moore R. A. et. al., Talanta, 27(4), 345 1980
- [17] Lo V. S. K. et. al., Talanta, 28(3), 157 1981
- [18] Al S. J. -Bazi et. al., Talanta, 29(6) 507 1982
- [19] 杨乡珍, 实验工作 (华东270所), 1980
- [20] 熊昭春, 河南地质实验, 33 1980
- [21] 铁安年, 地质科技情报 (武汉地院), (1) 122 1983
- [22] 罗德燊等, 分析化学, 8(1), 77 1980
- [23] 邓士荣, 物探与化探, 6(2), 72 1982
- [24] 熊昭春等, 岩石矿物及测试, 3(4), 354 1984
- [25] 王长发, 黄金, (3), 62 1983
- [26] 王长发等, 理化检验 (化), 20(2), 3 1984
- [27] 董幼林, 四川地质实验, (1), 109 1982
- [28] 归俊等, 广西地质实验, (2), 11 1974
- [29] 张振森等, 分析试验室, (6) 87 1984
- [30] 谢继德等, 理化检验 (化), 19(4), 34 1983
- [31] 云南勘探公司地质所, 西南冶金地质, 2 (1), 1979
- [32] 高忠耀等, 山东地质情报, (6), 44 1981
- [33] 郭光明, 理化检验 (化), 18(4), 15 1982
- [34] 何钦银等, 河南地质实验, (2), 25 1977
- [35] 熊昭春, 理化检验 (化), 18(6), 15 1982
- [36] Omar M. et. al., Analyst, 107 (1215), 654 1982
- [37] 谢长生, 化学学报, 40(7), 605 1982
- [38] Braun T. et. al., Anal. Chim. Acta, 98 (1), 133 1978
- [39] Al -Bazi S. T. et. al., Anal. Chem., 53 (7), 1073 1981
- [40] Chow A. et. al., Talanta, 28(7), 437 1981
- [41] 彭振英等, 冶金分析与测试, 即将发表
- [42] 陈宪章, 分析测试通报, 2(1), 20 1983
- [43] Chow A. et. al., Talanta, 30(8), 620 1983
- [44] Al-Bazi S. T. et. al., Talanta, 31(3), 189 1984
- [45] Al -Bazi S. T. et. al., Talanta, 31(6), 431 1984
- [46] 熊昭春等, 分析化学, 即将发表
- [47] 引自分析文摘, Anal. Chim. Acta, 71(1),

- 133 1974  
 [48] Braun T. et. al., *Anal. Chim. Acta*, 78 (2), 301 1974  
 [49] 引自分析文摘; *Anal. Chim. Acta*, 76(1), 107 1975  
 [50] 王长发, *分析化学*, 12(4), 288 1984  
 [51] Tanaka Takashi et. al., (*Bunseki Kagaku*), 31(3), 1123 1982  
 [52] 伍孝余等, *冶金分析与测试*, 4(1), 30 1984  
 [53] 谢裕波, *分析化学*, 12(4), 294 1984  
 [54] 引自分析文摘; *Anal. Chim. Acta.*, 93, 191 1977  
 [55] 周志瑞, *高等学校化学学报*, 4(2), 179, 1983  
 [56] 引自分析文摘; *Anal. Chim. Acta*, 78(3) 367 1975  
 [57] Faray A. B. et. al.; *Talanta*, 29(9), 789 1982  
 [58] Faray A. B. et. al.; *Analyst*, 106, 809 1981  
 [59] Braun T. et. al.; *Anal. Chim. Acta* 131 (3), 311 1981  
 [60] Faray A. B. et. al.; *Indian J. Chem Sect.* 13, 20(8), 693 1981  
 [61] 核化俞鸿福, *学与放射化学*, 5 (4), 341 1983  
 [62] Palagyi S. et. al.; *Analyst*, 106(1269), 1326 1981  
 [63] 熊阳春等, *河南地质实验*, 7 1979  
 [64] 徐沛清, *分析化学*, 10(10), 611 1982  
 [65] 符立喜等, *湖南冶金*, (6), 50 1983  
 [66] 周维新等, *冶金分析与测试*, 3 (6), 335 1983  
 [67] 程仁志等, *黑龙江地质实验*, (1), 10 1983  
 [68] 郭寿澄, *理化检验(化)*, 20(4), 封三 1984  
 [69] 常宝臣等, *河北地质实验*, (6), 13 1981  
 [70] 罗本锡, *理化检验(化)*, 19(2), 63 1983  
 [71] Braun T. et. al.; *Anal. Chim. Acta*, 134, 321 1982  
 [72] 罗本锡, *光谱学与光谱分析*, 3 (2), 118 1983  
 [73] 李水兰, *理化检验(化)*, 20(1), 56 1984  
 [74] Sukiman S.; *Radiochem. Radioanalyst Lett.*, 18(3), 129 1981  
 [75] Hamon R. F., Thesis Ph. D., University of Manitoba, 1981  
 [76] Braun T. et. al.; *Anal. Chim. Acta*, 69 (2), 85 1974  
 [77] Braun T. et. al.; *Talanta*, 22, 699 1975  
 [78] Al-Buzi S. T.; *Talanta*, 30(7), 487 1983  
 [79] Khan A. S. et al.; *Talanta*, 30(3), 173 1983  
 [80] 铁安年等, *聚氨酯泡沫塑料吸附分离富集金机理的初步研究*, 1984  
 [81] Oehme M. et. al.; *Fresenius'Z. Anal. Chim.*, 311(7), 665 1982

## A Summary of Applications of Polyurethane Foam in Separation and Preconcentration Techniques

Xiong Zhao-chun

This review describes mainly the adsorption-extraction of forty ions by polyurethane foam and the relevant chemical reactions.