文章编号: 0254-5357(2016)04-0409-06

DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2016. 04. 012

# 氨基泡塑的合成及其应用于富集地质样品中的痕量金

王红月,刘艳红,薛丁帅\*

(中国科学院矿产资源研究重点实验室,中国科学院地质与地球物理研究所,北京100029)

**摘要**:采用泡塑(PUF)富集,AAS或ICP-OES测定地质样品中痕量金是常用的分析方法。与活性炭相比, PUF的选择性好,但吸附容量偏低,可将泡塑负载不同的萃取剂或修饰不同的官能团提高吸附容量。本文将 聚醚型泡塑经盐酸水解制备成氨基泡塑(PUF-NH<sub>2</sub>)。红外光谱和扫描电镜表征显示,PUF-NH<sub>2</sub>峰形发生 了明显红移(3376.5 cm<sup>-1</sup>),其中的氨基数量显著增加,另外PUF-NH<sub>2</sub>的高分子出现明显断裂,发生水解后 裸露出的氨基具有还原性,在吸附金的过程中易与金离子在PUF-NH<sub>2</sub>的高分子出现明显断裂,发生水解后 裸露出的氨基具有还原性,在吸附金的过程中易与金离子在PUF-NH<sub>2</sub>表面发生氧化还原反应,形成金纳米 颗粒。改性后的PUF-NH<sub>2</sub>吸附容量达到96 mg/g,与PUF 相比提高了8 倍。将 PUF-NH<sub>2</sub>应用于富集地质 样品中的金,经炭化灼烧、50% 王水提取后用 ICP-OES 测定,金的加标回收率在95.0%~105.0%之间,检 出限为0.15 μg/g。实验证明用 PUF-NH<sub>2</sub>处理样品提高了富集倍数和分析灵敏度,有利于低品位矿石的分析。 关键词:地质样品;金;回收率;氨基泡塑;电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: 0614.123; 0657.31 文献标识码: B

金主要以单质状态散布在地质样品中,在地壳中 的丰度为5×10<sup>-9</sup>,含量低且分布不均匀。由于其在 地壳中的含量极低,所以进行分析前必须分离富 集<sup>[1-2]</sup>。矿石中金的测定方法有经典的火试金法<sup>[3]</sup>、 共沉淀[4]等。采用火试金分析,配料复杂,耗时长,手 续繁琐日空白值高。目前发展的分离富集手段多种 多样,如硅胶<sup>[5]</sup>、高分子<sup>[6]</sup>、生物吸附剂<sup>[7]</sup>、活性炭<sup>[8]</sup> 等。其中聚氨酯泡塑经济实用,易于保存,选择性好, 在地质中应用最为广泛<sup>[9]</sup>,但是吸附容量偏低,导致 其效率低。另外,直接使用泡塑,由于其对离子的选 择性较差,易对后面的测试形成干扰。将泡塑负载萃 取剂进行修饰,提高其吸附容量和选择性一直是化学 家关注的焦点<sup>[10]</sup>。不同萃取剂负载的泡塑、不同功 能分子修饰的泡塑其吸附机理各有不同。Farag 等[11]采用聚硅氧烷混合泡塑显著提高了分析灵敏 度,检出限为0.01 µg/g。Moawed 等<sup>[12]</sup>采用多羟基 泡塑,其热力学吸附符合 Freundlich 吸附模型,对金 的选择性好,其吸附容量为71 mg/g。

为了提高泡塑吸附容量,本文将泡塑在2 mol/L 盐酸中水解,合成氨基泡塑(PUF - NH<sub>2</sub>)。针对 PUF - NH<sub>2</sub>的评价,主要开展了以下方面的研究: ①使用红外光谱和扫描电镜对 PUF - NH<sub>2</sub>进行表 征<sup>[13-14]</sup>;②考察了不同温度下氨基泡塑的吸附容 量,在曲线最高点即为 PUF - NH<sub>2</sub>在该温度下的饱 和吸附容量;③采用国家标准物质对 PUF - NH<sub>2</sub>富 集金 ICP - OES 的分析方法进行验证<sup>[15]</sup>,确定 PUF - NH<sub>2</sub>的实际使用效果。

## 1 实验部分

## 1.1 仪器及工作参数

IRIS advantage 电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 Thermo 公司),其工作参数如下:Au 的测定波 长 242.795 nm,测量方式垂直观察;功率1150 W,雾 化气压力 0.19 MPa,冷却气流量 15.0 L/min,溶液 提升量 2 mL/min,辅助气流量 0.5 L/min,积分时间 自动 8~15 s。

VarioELⅢ元素分析仪(德国 Elementar 公司): 广泛用于有机物和高分子物质的鉴定,测定化合物 中 C、H、N、S、O 的质量分数。通过分析泡塑在盐酸 水解前后 C、H、N、S、O 的质量百分数的变化,判断

收稿日期: 2016-01-13; 修回日期: 2016-05-05; 接受日期: 2016-05-20

基金项目:国家自然科学青年基金资助项目(41403021)

作者简介:王红月,实验师,主要从事地质实验测试和岩矿分析工作。E-mail: xuedingshuai@ mail.iggcas.ac.cn。

是否形成新的化合物,并对新生成的化合物进行表征。

AURIGA FIB - SEM 扫描电镜(德国 Zeiss 公司):采用扫描电镜观察泡塑改性前后的形貌,以及 氨基泡塑吸附金前后的表面形貌及特征。

优普纯水仪, THZ - C - 1 往复振荡器, Nicolet 6700 尼高力红外光谱仪, SX2 - 4 - 10 长城马弗炉。

#### 1.2 标准溶液和主要试剂

金标准溶液(浓度为10.0、5.0、1.0 μg/mL)。

盐酸(1.19 g/mL)、硝酸(1.40 g/mL):均为优级纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

## 1.3 氨基泡塑的制备和振荡实验

聚醚型泡塑(PUF),使用前剪去边皮后制成 1.5 cm×1.5 cm×1.5 cm小块,每小块质量约为 0.15 g,在2 mol/L 盐酸中回流 2 h,然后用蒸馏水冲 洗至中性,在干燥器中避光保存,备用。

#### 1.4 氨基泡塑振荡实验和金吸附量测定方法

系列 10 mL 金标准溶液置于 50 mL 磨口三角瓶 中,加入 0.05 g 氨基泡塑振荡 25 min,取出泡塑。 磨口瓶中的金溶液用 ICP – OES 测定。采用差减法 计算金的吸附量,见公式(1)。

$$Q_e = (C_0 - C) V/m \tag{1}$$

式中: $Q_e$ 为吸附容量(mg/g); $C_0$ 和 C 分别为吸附前 和吸附后溶液中金的浓度(mg/g);V 为溶液体积 (L);m 为泡塑质量(g)。

### 1.5 氨基泡塑富集金和 ICP - OES 分析方法

准确称取在 105℃烘干的试样 10.0 g,置于瓷 坩埚中,于马弗炉中从低温升至 650℃ 焙烧 1 h,冷 却后移入 250 mL 锥形瓶中,加少量水润湿试样,加 50% 的王水 40 mL,在电热板上加热微沸约 1 h,加 水约 60 mL,冷却至室温后放入一块泡塑,在振荡器 上振荡 30 min。取出泡塑用水洗去残渣及酸,挤干 水分,置于 15 mL 瓷坩埚中,于小电炉上将泡沫塑料 炭化,再将坩埚置于马弗炉中,从低温开始升温至 600℃处灼烧 20 min,使泡塑灰化完全。加 50% 的 王水 5 mL,溶解完全后定容到 25 mL 比色管中备 用。提取随同试样进行空白试验。按照优化的实验 条件调节 ICP – OES 仪器的测量参数,随同标准系 列测定。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 氨基泡塑的红外光谱表征

有机物分子和高分子中,组成化学键或官能团 的原子处于不断振动的状态,其振动频率与红外光 的振动频率相当。所以,用红外光照射有机物分子 - 410 -- 时,分子中的化学键或官能团可发生振动吸收,不同 的化学键或官能团吸收频率不同,在红外光谱上将 处于不同位置,从而可获得分子中含有何种化学键 或官能团的信息<sup>[16]</sup>。为了证明本文合成的氨基泡 塑材料合成是否成功,实验中用红外光谱对 PUF 和 PUF - NH<sub>2</sub>进行验证。红外光谱(图1)显示,经过水 解,泡塑的其他峰位置都没有发生明显变化,但在波 数 3300 cm<sup>-1</sup>的位置,氨基泡塑(PUF - NH<sub>2</sub>)峰形发 生了明显变化,峰面积增大并发生了位移,即从 3300.5 cm<sup>-1</sup>红移到 3376.5 cm<sup>-1</sup>;氨基的红外光谱 峰在 3300.5 cm<sup>-1</sup>左右。表明在 PUF - NH<sub>2</sub>中的氨 基的数量显著增加,说明泡塑发生了水解反应,氨基 甲酸酯键发生断裂,裸露出氨基。



图 1 泡塑和氨基泡塑的红外光谱谱图

Fig. 1 FTIR spectra of PUF and PUF-NH<sub>2</sub>

泡塑又称聚氨基甲酸酯,是主链上含有重复氨基 甲酸酯基团的大分子化合物,是由多异氰酸酯和聚醚 多元醇或聚酯多元醇或/及小分子多元醇、多元胺或 水等扩链剂或交联剂等原料制成的聚合物,在酸性条 件下容易发生水解。为了判断水解前后的泡塑是否 发生变化,对 PUF 和 PUF – NH<sub>2</sub>进行元素分析,分析 结果为:PUF 的 C、H、N、S 和 O 含量分别为 65.3%、 8.4%、6.7%、0.5%和 19.1%,而 PUF – NH<sub>2</sub>的 C、H、 N、S 和 O 含量分别为 64.6%、8.6%、7.8%、0.5% 和 18.5%,表明在水解过程中,PUF 发生部分水解,碳含 量降低,氢含量增加,特别是 PUF – NH<sub>2</sub>中的氨含量 明显增加,由 6.7增加到 7.8,显示氨基含量增多。而 氧含量减少,是由于多元醇的部分丢失造成的<sup>[17]</sup>。 氨基含量的增加显著增加了配体数量,并增加了配位 几率,有助于提高泡塑对金的吸附容量。

#### 2.2 扫描电镜观察

扫描电镜(SEM)是对合成材料进行表征的有

效手段,可以在纳米尺度下观察 PUF 和 PUF - NH<sub>2</sub> 的差异。由图 2a 和 b 对比可知,PUF 和 PUF - NH<sub>2</sub> 形貌发生很大的改变,后者的高分子材料由于水解 发生了广泛的酰胺键的断裂,导致裸露出更多的氨 基。另外从图 2c 可以看出,PUF - NH<sub>2</sub>吸附金后,金 在氨基泡塑表面发生了还原,形成金纳米颗粒,这种 现象也在其他文献<sup>[18]</sup>中有所报道。所以采用 PUF - NH<sub>2</sub>吸附金后,不建议采用传统的硫脲解脱,否则 金不容易完全解脱。本文分析中,对吸附金的氨基 泡塑进行灰化后,再用盐酸提取金。

#### 2.3 氨基泡塑吸附金的热力学机理

吸附的发生主要是因为固体在界面分子的力场 不饱和,即存在一种固体的表面力,它能从外界吸附 分子、原子或离子,并在吸附表面上形成多分子层或 单分子层。吸附等温曲线是指在一定温度下溶质分 子在两相界面上的吸附过程达到平衡时,溶质分子 在两相中浓度之间的关系曲线,因此利用吸附等温 线可以描述吸附质与吸附剂之间的相互作用。

吸附机理是吸附剂的重要指标,不同的吸附剂 往往吸附机理不同。前人对于吸附现象的研究主要 提出以下三个模型:Langmuir<sup>[19]</sup>、Freundlich<sup>[20]</sup>和 Dubinin<sup>[21]</sup>。Langmuir 等温吸附模型假设吸附质在 吸附剂表面呈单分子层吸附,并且均匀分布,该模型 主要应用于具有有限吸附点位的单层吸附过程。 Freundlich 是用来描述非均相吸附体系的经验吸附 模型,是多分子层吸附。而 Dubinin 方程可以用来 描述吸附过程是化学吸附还是物理吸附。

探讨吸附机理是对吸附现象的深度认识,有助 于对吸附剂的进一步改性研究。因此,为了研究 PUF - NH<sub>2</sub>的吸附模式,本文开展了热力学吸附实 验,进一步考察其吸附机理。

采用1.4节的步骤,测试氨基泡塑一系列标准 溶液在不同温度下的吸附量,如图3a所示,直到出 现一个平台,证明其达到饱和吸附。从突破曲线可 以获得氨基泡塑在该温度下的饱和吸附容量,25℃ (298 K)下 PUF - NH,的吸附容量可达到96 mg/g。

由 Langmuir 公式(2)、Dubinin 公式(3)和 Freundlich 公式(4),可以计算在不同温度下的最大 吸附容量,见表1。数据模拟的结果显示,吸附更符 合 Langmuir 单分子层吸附,其拟合常数  $R^2$ 都较高, 在所有温度下都大于 0.99。其理论最大吸附容量  $Q_{max}$ 与实际值(图3)接近。 $Q_{max}$ 和 K 值随温度升高 都逐渐降低,显示金与吸附剂的作用随温度升高而 降低,表明该吸附为一个放热反应。







图 3 (a) 氨基泡塑在不同温度下的饱和吸附量,(b) PUF - NH<sub>2</sub>与(c) PUF 性能比较

Fig. 3 (a) Adsorption capacity of Au (  $\rm I\!I$  ) ions on PUF-NH<sub>2</sub> at various temperatures, and comparison of ( b ) PUF-NH<sub>2</sub> and ( c ) PUF performance

|  |  | _ |
|--|--|---|
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |

2016年

| 表1 Langmuir、Freun | dlich 和 Dubinin 吸附计算参 | 湪数 |
|-------------------|-----------------------|----|
|-------------------|-----------------------|----|

Table 1 Parameters of the Langmuir, Freundlich and Dubinin isotherms for the adsorption of Au(  $\rm III$ )

| 吸附类型       | 等温常数  | 280 K                | 298 K              | 323 K          |  |
|------------|---|----------------------|--------------------|----------------|--|
| Langmuir   | $Q_{\rm max}({\rm mg/g})$                                 | 98.94                | 95.99              | 78.45          |  |
|            | K (L/mg)  | 0.05890              | 0.05532            | 0.03371        |  |
|            | $R^2$   | 0.9900               | 0.9912             | 0.9876         |  |
|            | $R_{\rm L}$   | $0.0215\sim\!0.6334$ | $0.0219\sim\!6424$ | 0.0351 ~0.7511 |  |
| Freundlich | $K_{\rm f}({\rm mg/g})$                                   | 7 808                | 7 102              | 4.743          |  |
|            | (L/mg) <sup>1/n</sup>                                     | 7.808                | 7.102              |                |  |
|            | n   | 2.021                | 2.001              | 1.954          |  |
|            | $R^2$   | 0.9794               | 0.9720             | 0.9690         |  |
| Dubinin    | $Q_{\rm D-R}({\rm mg/g})$                                 | 3.451                | 3.462              | 3.214          |  |
|            | $\frac{\beta \times 10^{-2}}{(\text{ mol}^2/\text{J}^2)}$ | -8.703               | - 10. 494          | -7.726         |  |
|            | Ε   | 2.390                | 2.175              | 2.538          |  |
|            | $R^2$   | 0.5200               | 0.5561             | 0.3716         |  |

$$C_{\rm e}/Q_{\rm e} = C_{\rm e}/Q_{\rm max} + 1/KQ_{\rm max}$$
(2)

$$\ln Q_{\rm e} = \ln Q_{\rm D-R} - \beta \varepsilon^2 \tag{3}$$

$$\log Q_e = \log K_{\rm f} + \frac{1}{n} \log C_e \tag{4}$$

## 3 PUF – NH<sub>2</sub>与 PUF 吸附性能比较

## 3.1 吸附容量和回收率比较

采用标准溶液进行条件实验(见1.4节的步骤),对PUF-NH2与PUF进行吸附容量和回收率实验,实验结果见图3b和c。根据图3b,PUF-NH2与PUF的吸附容量都随着溶液浓度的增加而增加,但是PUF很快达到饱和吸附容量,即在初始溶液100mg/L时已经接近达到饱和,继续增加溶液浓度,吸附量也不再增加。其饱和吸附容量为12.4 mg/g,远远低于氨基泡塑的吸附容量。

取 10 mg/L 金标准溶液 10 mL,加入 0.05 g 的 PUF – NH<sub>2</sub>或 PUF,改变振动时间,研究其对金的回 收率。从图 3c 可以看出,它们的吸附速率都比较 快,很快能达到峰值。相比之下,PUF – NH<sub>2</sub>速率稍 快,在振荡 10 min 后,其金的回收率可达 98% 以上, 延长振荡时间至 15 min,回收率可达 99%。而 PUF 的吸附速率稍慢,25 min 时金的回收率才达到 99%。在动力学上,PUF – NH<sub>2</sub>显示出更好的吸附速 度优势。

#### 3.2 PUF - NH2实际应用

用国家标准物质 GBW07804、GBW(E)070067 进 行方法准确度试验,并与传统的泡塑富集硫脲解脱的 方法进行对比。分别采用两种方法对 2 个标准物质 独立分析测定 3 次,分析结果见表 2。测定结果显示 采用硫脲解脱耗时较长,相对误差均较大。采用灰化 的方式,容易实现批量分析,精密度要明显优于硫脲 解脱。2 个标准物质测定的相对标准偏差均优于传 统方法。灰化的操作相对更简洁,可以避免人为操作 误差,更好地保证了测定的重复性和稳定性。

本文对乌兰察布地区的3个送检样品进行加标 回收实验,加标回收率为95.0%~105.0%(表2)。 另取全流程样品空白进行12次平行测定,其标准偏 差为0.05 µg/g。按3倍标准偏差计算方法检出限 为0.15 µg/g。

## 4 结论

泡塑富集金是分析化探样品的传统分析方式, 其分析步骤一般是用 50% 王水溶样,泡塑富集,硫 脲解脱,将金从泡塑上淋洗下来,最后上机进行分 析<sup>[22]</sup>。但是传统泡塑的吸附容量小,本文将泡塑用 盐酸水解合成氨基泡塑,可以有效地提高泡塑对金 的吸附容量,在解脱金的方式上采用灰化,再用稀王 水提取的方式,提取的金更完全,分析结果有更好的 重复性和稳定性,可以获得更高的回收率,样品富集 处理快速简便,解决了以往方法中样品精密度不能 满足规范要求的问题。

## 5 参考文献

 [1] Corti C W, Holliday R J. Commercial Aaspects of Gold Applications: From Materials Science to Chemical Science [J]. Gold Bulletin, 2004, 37(1):20 - 26.

#### 表 2 国家标准物质和实际样品测定结果

Table 2 Analytical results of Au in certified reference materials and actual samples

| 标准物质<br>编号   | 提取方式 | 金含量(µg/g)       |                 | RSD | 实际样品 | 金含量(µg/g) |      |       | 金加标回收率 |
|--------------|------|-----------------|-----------------|-----|------|-----------|------|-------|--------|
|              |      | 测量值             | 标准值             | (%) | 编号   | 测量值       | 加标量  | 总量    | (%)    |
| GBW07804     | 灰化   | $2.45 \pm 0.16$ | $2.50 \pm 0.20$ | 3.6 | 1#   | 5.88      | 5.00 | 10.68 | 96.2   |
|              | 硫脲解脱 | $2.44 \pm 0.25$ |                 | 5.0 | 2#   | 1.04      | 1.00 | 1.99  | 95.0   |
| GBW(E)070067 | 灰化   | $0.66 \pm 0.03$ | 0 64 + 0 02     | 4.4 | 3#   | 0.24      | 0.20 | 0.45  | 105.0  |
|              | 硫脲解脱 | $0.67\pm0.05$   | $0.04 \pm 0.03$ | 5.1 |      |           |      |       |        |

- [2] Pyrzynska K. Sorbent Materials for Separation and Preconcentration of Gold in Environmental and Geological Samples—A Review[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 741(5):9-14.
- [3] Resano M, García-Ruiz E, Belarra M A, et al. Solid Sampling in the Determination of Precious Metals at Ultratrace Levels [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2007, 26(5):385 - 395.
- Gros M, Lorand J P, Luguet A. Analysis of Platinum Group Elements and Gold in Geological Materials Using NiS Fire Assay and Te Coprecipitation: The NiS Dissolution Step Revisited [J]. Chemical Geology, 2002,185(3-4):179-190.
- [5] Kim M L, Tudino M B. Evaluation of Performance of Three Different Hybrid Mesoporous Solids Based on Silica for Preconcentration Purposes in Analytical Chemistry: From the Study of Sorption Features to the Determination of Elements of Group IB[J]. Talanta, 2010,82(3):923-930.
- [6] Donia A M, Atia A A, Elwakeel K Z. Gold ( III ) Recovery Using Synthetic Chelating Resins with Amine, Thio and Amine/Mercaptan Functionalities
   [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 42 (2):111-116.
- [7] Chang Y C, Chen D H. Recovery of Gold( Ⅲ) Ions by a Chitosancoated Magnetic Nano-adsorbent [ J ]. Gold Bulletin, 2006, 39(3):98 - 102.
- [8] Chakrapani G, Mahanta P L, Murty D S R, et al. Preconcentration of Traces of Gold, Silver and Palladium on Activated Carbon and Its Determination in Geological Samples by Flame AAS after Wet Ashing [J]. Talanta,2001,53(6):1139-1147.
- Bashammakh A S, Bahhafi S O, Al-Shareef F M, et al. Development of an Analytical Method for Trace Gold in Aqueous Solution Using Polyurethane Foam Sorbents: Kinetic and Thermodynamic Characteristic of Gold
   (Ⅲ) Sorption [J]. Analytical Sciences, 2009, 25(3): 413 - 418.
- [10] Lemos V A, Santos M S, Santos E S, et al. Application of Polyurethane Foam as a Sorbent for Trace Metal Preconcentration—A Review [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(1):4 – 12.
- [11] Farag A B, Soliman M H, Abdel-Rasoul O S, et al. Sorption Characteristics and Chromatographic Separation of Gold ( I and III ) from Silver and Base Metal Ions Using Polyurethane Foams[J]. Analytica Chimica Acta, 2007,601:218 - 229.
- [12] Moawed E A, El-Shahat M F. Synthesis, Characterization of Low Density Polyhydroxy Polyurethane Foam and Its Application for Separation and Determination of Gold in Water and Ores Samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2013,788(25):200-207.

- [13] 邢夏,徐进力,陈海杰,等. 抗坏血酸为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定金矿区植物样品中的痕量
  [J]. 岩矿测试,2015,34(3):319-324.
  Xing X,Xu J L, Chen H J, et al. Determination of Trace Gold in Plant Samples from a Gold Mining Area by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Ascorbic Acid as the Matrix Modifier [J]. Rock and Mineral Analysis,2015,34(3):319-324.
- [14] 李跃光,陈为亮.贵金属元素分析中的分离富集技术应用进展[J].贵金属,2012,33(4):71-74.
  Li Y G, Chen W L. Comments on Technical Progress of Separation and Concentration for Precious Metals Elemental Analysis[J]. Precious Metals,2012,33(4):71-74.
- [15] 辛仁轩编著. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京:化 学工业出版社,2005:140-144.
  Xin R X. Plasma Emission Spectrum Analysis [M]. Beijing:Chemical Industry Press,2005:140-144.
- [16] 胡皆汉编著. 实用红外光谱学[M]. 北京:科学出版 社,2011:286-292.
  Hu J H. Practical Infrared Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press,2011:286-292.
- [17] Moaweda E A, Abulkibashb A B, El-Shahatc M F. Synthesis and Characterization of Iodo Polyurethane Foam and Its Application in Removing of Aniline Blue and Crystal Violet from Laundry Waste Water [J]. Journal of Taibah University for Science, 2015,9(1):80-88.
- [18] Moaweda E A, Ishaqb I, Abdul-Rahmanb A, et al. Synthesis, Characterization of Carbon Polyurethane Powder and Its Application for Separation and Spectrophotometric Determination of Platinum in Pharmaceutical and Ore Samples [J]. Talanta, 2014, 121:113-121.
- [19] Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum [J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9):1361 – 1403.
- [20] Xue D S, Wang H Y, Liu Y H, et al. Cytosinefunctionalized Polyurethane Foam and Its Use as a Sorbent for the Determination of Gold in Geological Samples[J]. Analytical Methods, 2016, 8:29 - 39.
- [21] James B C. Equivalency of the Dubinin-Polanyi Equations and the QM Based Sorption Isotherm Equation. B. Simulations of Geterogeneous Surfaces [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 38 (2-3): 377-383.
- [22] 谈建安,黑文龙,黄兴华,等.泡塑吸附-电感耦合等 离子体发射光谱法测定矿石中的金[J]. 岩矿测试, 2009,28(2):147-150.
  Tan J A, Hei W L, Huang X H, et al. Determination of Gold in Ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry with Plastic Foam Absorption [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(2):147-150.

# Synthesis of Amino Polyurethane Foam and Its Application in Trace Gold Enrichment in Geological Samples

WANG Hong-yue, LIU Yan-hong, XUE Ding-shuai\*

(Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology & Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

#### Highlight

- Simple and fast SPE procedure was developed for the separation and preconcentration of Au(III) in geological samples by using PUN-NH<sub>2</sub>.
- The kinetic and thermodynamic of the gold ions sorption on PUF-NH2 was studied.
- The PUF-NH<sub>2</sub> adsorbent is suitable for large-scale analysis.

**Abstract**: The common method for the determination of Au in geological samples is by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) after enrichment by polyurethane foam (PUF). Compared with activated carbon, PUF has a good selectivity but has a low absorption capacity. PUF loaded by different extraction agents or modified with different functional groups can improve the absorption capacity. PUF was treated with hydrochloric acid to prepare



PUF-NH<sub>2</sub>. Infrared Spectrum and Scanned Electron Microscope results show the peak of PUF-NH<sub>2</sub> shows obvious red shift, and the amount of amino group increases obviously. Macromolecule of PUF-NH<sub>2</sub> shows obvious fracture. The amino group after hydrolysis is reduced, which is easy to achieve in an oxide-reduction reaction with Au ions during the absorption of Au to form Au nanoparticles. Modified PUF-NH<sub>2</sub> achieved absorption capacity of 96 mg/g, which is an 8-fold improvement compared to PUF. Using PUF-NH<sub>2</sub> to enrich Au in geological samples, the samples were first ashed and then digested by 50% aqua regia. Gold was determined by ICP-OES. The recovery by standard-addition ranged from 95.0% to 105.0% and the detection limit was 0.15  $\mu$ g/g. The experimental results show that the enrichment degree and analytical sensitivity are improved by using PUF-NH<sub>2</sub>, which is suitable for the determination Au in low grade ores.

Key words: geological materials; gold; recovery; amino-PUF; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

本文引用格式: 王红月, 刘艳红, 薛丁帅, 等. 氨基泡塑的合成及其应用于富集地质样品中的痕量金[J]. 岩矿测试,2016,35(4):409-414. WANG Hong-yue, LIU Yan-hong, XUE Ding-shuai, et al. Synthesis of Amino Polyurethane Foam and Its Application in Trace Gold Enrichment in Geological Samples [J]. Rock and Mineral Analysis,2016,35(4):409-414. DOI: 10.15898/j. cnki.11-2131/td.2016.04.012.