



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011272.8

[43] 公开日 2005 年 5 月 18 日

[11] 公开号 CN 1616690A

[22] 申请日 2004. 11. 26

[21] 申请号 200410011272.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 牛春吉 石洪皋 牛盈隽 杨魁跃

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 聚乙烯醇胺脲螯合纤维富集铋的方法

[57] 摘要

本发明涉及用聚乙烯醇胺脲螯合纤维富集铋的方法。先将聚乙烯醇胺脲螯合纤维用去离子水浸泡，再依次用乙醇、硝酸洗，最后用去离子水洗至中性以备用。选用  $\phi 1.0\text{cm}$  玻璃色谱柱，柱径与柱长之比为 1 : 15 ~ 20，色谱柱底部装有 100 ~ 120 目烧结玻璃砂筛板，新螯合纤维色谱柱用前先用 3.0mol/L 硝酸洗柱，然后用去离子水洗至中性。定量取铋离子溶液，其酸度调节为  $\text{pH} = 1 \sim 5$ ，将铋离子溶液流经色谱柱，其线流速保持为 4 ~ 6cm/min。吸附完成后，用去离子水洗柱至中性，用 3.0 ~ 3.5mol/L 硝酸将色谱柱吸附的铋离子洗脱，并收集洗脱液。测定铋离子的回收率可达 98.6 ~ 100.9%。用去离子水洗色谱柱至中性，用于下次富集实验。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种聚乙烯醇胺脲螯合纤维富集铋的方法，其富集步骤如下：

1) 先将聚乙烯醇胺脲螯合纤维用去离子水浸泡一昼夜，再依次用乙醇、硝酸洗，最后用去离子水洗至中性以备用；

2) 选用  $\phi 1.0 \text{ cm}$  玻璃色谱柱，柱径与柱长之比为 1: 15~20，色谱柱底部装有 100~120 目烧结玻璃砂筛板，新螯合纤维色谱柱用前先用 3.0 mol/L 硝酸洗柱，然后用去离子水洗至中性，定量取铋离子溶液，其酸度调节为  $\text{pH}= 1\sim 5$ ，将铋离子溶液流经色谱柱，其线流速保持为 4~6 cm/min，吸附完成后，用去离子水洗柱至中性；

3) 用 3.0~3.5 mol/L 硝酸将色谱柱吸附的铋离子洗脱，并收集洗脱液，测定洗脱液中的铋含量，计算铋的富集回收率，铋的回收率可达 98.6~100.9%。

## 聚乙烯醇胺脲螯合纤维富集铋的方法

### 技术领域

本发明属于金属离子富集类，具体地说本发明涉及用聚乙烯醇胺脲螯合纤维富集铋的方法。

### 背景技术

铋是地球上十分稀少的资源，地壳中含量为 0.008ppm，而且铋常与其它多种金属矿物共生，其分离、提纯颇为困难。目前已发现铋在易熔合金、冶金添加剂、制药、原子能、半导体、化妆品等许多领域有重要应用。本发明的聚乙烯醇胺脲螯合纤维富集铋的方法对推进综合利用宝贵的铋资源以及含铋废水、废渣、废气等的处理进而保护环境具有重要的意义。还有十分重要的一点需是人体内含有 0.03ppm 的铋，这一含量是原始人的 30 倍。这表明随着铋的开发利用，铋已广泛地涉入环境，并进而进入人体。已发现人体铋含量的增加可导致肾损伤、肝坏死等。因此，铋的环境化学行为和生物效应急待研究，而本发明的富集铋的方法将为此做出贡献。而这正是本发明的另一十分重要意义之所在。

铋的分离、富集方法主要有共沉淀法、离子交换法和萃取法等(J. A. 迪安主编，常文保等译校，分析化学手册，北京，科学出版社，2003)。这些方法虽然在铋的分离、富集上发挥了重要的作用，但它

们仍不同程度地存在着操作手续复杂、富集效率低等缺点。虽然有关螯合树脂合成及分离、富集金属离子的研究开展早,也得到广泛的应用并取得了专利(U.S. 3,154,499, 1964; U.S.S.R. 190,521, 1966; U.S.S.R. 483,405, 1975),但是有关螯合纤维的合成及分离、富集金属离子的研究起步相对较晚。尽管如此,螯合纤维由于其分离、富集金属离子具有吸附速度快、易洗脱、易再生等优点,因而已受到普遍关注并正成为金属离子分离、富集的重要手段(K. Saito et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, 39: 2153; H. Omichi et al., *Sep. Sci. Technol.*, 1987, 22(4): 1313)。国内也开展了有关螯合纤维的研究(姚占海等, *功能高分子学报*, 1997, 10(3): 365)。然而,螯合纤维分离、富集金属离子的工作目前还主要限于对常见金属离子的分离、富集,对稀有金属离子的分离、富集工作仍很稀有,而对铋的分离、富集工作更是鲜见报道。一些螯合纤维因其基质是高分子材料,故其对水的亲合性(亲水性)差,这就妨碍其由水溶液中高效分离、富集金属离子。同时还应注意的是目前虽然有一些含不同螯合基团的螯合纤维用于金属离子的分离、富集,但相对于数量众多的金属离子仍是有限。针对上述情况,本发明建立了用聚乙烯醇胺脲螯合纤维富集铋的高效新方法。该法不仅为铋的富集提供了实用高效新技术,而且拓宽了螯合纤维的应用领域。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种用聚乙烯醇胺脲螯合纤维富集铋的高效新方法。

本发明主要基于以下科学原理。(1) 螯合纤维的亲水性有利于提高对金属离子的吸附速率和吸附容量。本发明所用螯合纤维以聚乙烯醇为螯合基团的基质，该基质聚乙烯醇骨架含有大量羟基，显著地改进了该螯合纤维的亲水性，使其十分适合于由水溶液中富集金属离子。(2) 螯合纤维对金属离子富集的高效性取决于其螯合基团与金属离子的螯合作用的原理。本发明的螯合纤维的螯合基团与可与铋形成稳定螯合物，从而确保该螯合纤维高效富集铋。(3) 增加螯合纤维的比表面积，并且螯合基团键合于纤维表面的螯合纤维可提高对金属离子吸附的速率的原理。传统的离子交换树脂，金属离子要通过扩散过程进入树脂颗粒的内部以完成离子交换过程，这就导致离子交换速度缓慢，从而制约了传统离子交换工艺的生产效率。本发明选用了比表面积大且功能基团键合于纤维基质表面的螯合纤维，从而提高了对铋离子的吸附速率。基于上述原理本发明建立了聚乙烯醇胺脲螯合纤维富集铋的高效新方法。

本发明选用聚乙烯醇胺脲螯合纤维富集铋（该螯合纤维的合成方法见“姚占海等，功能高分子学报，1997，10（3）：365”）。该螯合纤维亲水性好，功能基团  $=\text{NOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$  键合于纤维基质的表面，对铋的富集性能优秀。螯合纤维吸附铋可在 10 分钟内达至平衡。在 pH 1~5 的范围内，其吸附率均达到 99% 左右。在 15~45℃ 温度范围对铋皆可保持定量吸附。用 3.0~3.5 mol/L 硝酸可方便地将吸附的铋定量洗脱。螯合纤维的再生和反复使用对其实际应用显得十分重要。该螯合纤维经硝酸洗脱铋后，再用去离子水洗至中性即可再生，

并可直接用于下次对铋的富集。

本发明聚乙烯醇胺脲螯合纤维富集铋的方法的具体操作如下：先将聚乙烯醇胺脲螯合纤维用去离子水浸泡一昼夜，再依次用乙醇、硝酸洗，最后用去离子水洗至中性以备用。选用 $\phi 1.0$  cm 玻璃色谱柱，柱径与柱长之比为 1: 15~20，色谱柱底部装有 100~120 目烧结玻璃砂筛板，新螯合纤维色谱柱用前先用 3.0 mol/L 硝酸洗柱，然后用去离子水洗至中性。定量取铋离子溶液，其酸度调节为 pH=1~5，将铋离子溶液流经色谱柱，其线流速保持为 4~6 cm/min。吸附完成后，用去离子水洗柱至中性，用 3.0~3.5 mol/L 硝酸将色谱柱吸附的铋离子洗脱，并收集洗脱液。测定洗脱液中的铋含量，计算铋离子富集的回收率。用本发明的方法富集铋离子的回收率可达 98.6~100.9%。铋的洗脱完成后，用去离子水洗色谱柱至中性，则色谱柱的再生可实现，并可用于下次富集实验。

本发明的聚乙烯醇胺脲螯合纤维富集铋离子的方法具有许多突出优点。(1) 选用的螯合纤维的合成原材料便宜、易得，合成工艺简单，故该螯合纤维易制备、成本低，适于工业化应用。(2) 该富集方法对铋的富集效率高，操作简单。(3) 对铋样品的适应性强，可广泛用于多种铋样品的富集。(4) 再生简单，可反复使用。鉴于上述特点，本发明的高效富集铋的方法可用于化工、冶金、环保等领域中多种含铋样品的富集。

具体实施方式

实施例 1

聚乙烯醇胺脒螯合纤维用前经预处理。先以去离子水浸泡一昼夜，再依次用乙醇、硝酸洗，最后用去离子水洗至中性，装入色谱柱。选用  $\phi 1.0\text{ cm}$  玻璃色谱柱，柱径与柱长比为 1:15，色谱柱底部装有 100~120 目烧结玻璃砂筛板。新螯合纤维色谱柱先用 3.0 mol/L 硝酸洗柱，然后用去离子水洗至中性。定量取铋离子溶液，含铋  $52\ \mu\text{g}$ ，其酸度调节为  $\text{pH}=1$ ，将铋离子溶液流经色谱柱，其线流速保持为  $4\text{cm}/\text{min}$ 。吸附完成后，用去离子水洗柱至中性。用 3.0 mol/L 硝酸将色谱柱吸附的铋离子洗脱，并收集洗脱液，测定洗脱液中的铋含量，计算铋离子富集的回收率为 99.1%。铋的洗脱完成后，用去离子水洗色谱柱至中性，则色谱柱的再生可实现，并可用于下次使用。

#### 实施例 2

定量取铋离子溶液，含铋  $86\ \mu\text{g}$ ，其酸度调节为  $\text{pH}=4$ 。其余操作同实施例 1。铋离子富集的回收率为 100.1%。

#### 实施例 3

定量取铋离子溶液，含铋  $109\ \mu\text{g}$ ，其酸度调节为  $\text{pH}=5$ 。其余操作同实施例 1。铋离子富集的回收率为 98.6%。

#### 实施例 4

定量取铋离子溶液，含铋  $251\ \mu\text{g}$ ，其酸度调节为  $\text{pH}=1$ 。色谱柱富集铋离子的线流速保持为  $5\text{cm}/\text{min}$ 。其余操作同实施例 1。铋离子富集的回收率为 99.7%。

#### 实施例 5

定量取铋离子溶液，含铋  $569\ \mu\text{g}$ ，其酸度调节为  $\text{pH}=1$ 。色谱柱

富集铋离子的线流速保持为 6cm/min。其余操作同实施例 1。铋离子富集的回收率为 98.8%。

#### 实施例 6

定量取铋离子溶液，含铋 721  $\mu\text{g}$ ，其酸度调节为 pH=1。用 3.2mol/L 硝酸将色谱柱吸附的铋离子洗脱。其余操作同实施例 1。铋离子富集的回收率为 100.3%。

#### 实施例 7

定量取铋离子溶液，含铋 910  $\mu\text{g}$ ，其酸度调节为 pH=1。用 3.5mol/L 硝酸将色谱柱吸附的铋离子洗脱。其余操作同实施例 1。铋离子富集的回收率为 100.9%。

#### 实施例 8

定量取铋离子溶液，含铋 1148  $\mu\text{g}$ ，其酸度调节为 pH=1。采用  $\phi 1.0 \times 20 \text{ cm}$ （柱径与柱长比为 1: 20）的玻璃色谱柱。其余操作同实施例 1。铋离子富集的回收率为 99.5%。

#### 实施例 9

定量取铋离子溶液，含铋 1305  $\mu\text{g}$ ，其酸度调节为 pH=1。采用反复使用 9 次的色谱柱( $\phi 1.0 \times 15 \text{ cm}$  的玻璃色谱柱，色谱柱底部装有 100~120 目烧结玻璃砂筛板。柱上吸附的铋用硝酸洗脱，再用去离子水洗至中性。这样再生的色谱柱用于下次富集实验)进行铋的富集实验。其余操作同实施例 1。铋离子富集的回收率为 99.2%。