

淀粉提金

——电子废料中金的绿色特异性回收

简亚军*, 陈端睿, 郑衡言, 韦婉瑶, 高玲香, 张伟强, 魏灵灵, 高子伟*

陕西师范大学化学化工学院, 西安市金属有机材料化学重点实验室, 西安 710119

摘要: 以学生和公众倍感兴趣的废金回收为实验主题, 紧跟科学前沿, 基于 α -环糊精特异性识别 $[\text{AuBr}_4]^-$ 原理实现电子废料中金的特异性回收, 以此为基础设计新创综合实验。实验通过四步反应实现废弃CPU中金的高效回收: 稀硝酸除杂富集金(富金), 溴化钾-醋酸-硝酸-水体系温和氧化金(溶金), α -环糊精选择性识别 $[\text{AuBr}_4]^-$ (萃金), 无毒非金属还原剂焦亚硫酸钠还原得金单质(成金)。本实验涉及无机化学、超分子化学和分析化学等多学科内容, 涵盖反应监测、结构表征、纯度分析在内的合成反应与分析测定的重要操作; 实验现象明显且可重复性强, 回收金的纯度高达90%以上, 教学时长约为6–8 h, 适用于本科生综合化学实验教学; 融入绿色化学理念, 所用试剂环境友好、安全性高, 展现了化学解决国计民生实际问题的重要价值; 采取线上线下混合式教学, 强化探究性环节, 培养了学生科研思维和创新意识, 提升了化学专业本科生解决复杂问题的综合能力, 夯实了化学类人才的培养质量。

关键词: 新创综合实验; α -环糊精; 超分子识别; 电子废弃物; 绿色提金

中图分类号: G64; O6

Gold Extraction with Strach: Green Specific Recovery of Gold from Electronic Scrap

Yajun Jian*, Duanrui Chen, Hengyan Zheng, Wanyao Wei, Lingxiang Gao, Weiqiang Zhang, Lingling Wei, Ziwei Gao*

Xi'an Key Laboratory of Organometallic Material Chemistry, School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

Abstract: In this study, we develop an innovative and comprehensive method for extracting Au from electronic scrap. Au recycling from electronic waste is a popular topic for chemistry students and the general public. To implement the latest scientific knowledge and methods, herein, Au recovery via the reaction of α -cyclodextrin with $[\text{AuBr}_4]^-$ is used as the basic principle. The procedure used to recycle Au from electronic waste comprises four steps: dilute nitric acid is used to decrease the unwanted metal content of electronic waste (Au enrichment); Au is subjected to mild oxidation using a potassium bromide-acetic acid-nitric acid system (Au dissolution); α -cyclodextrin is reacted with $[\text{AuBr}_4]^-$ (Au extraction); Au(III) is reduced to Au(0) using sodium metabisulfite, a non-toxic and non-metallic reducing agent (Au formation). The experiments involve multi-disciplinary principles, such as inorganic, supramolecular, and analytical chemistry concepts. Furthermore, they cover the basic operations of synthesis and analytical experiments including reaction monitoring, structural characterization, and purity analysis. The experimental results are conspicuous, the experiments are repeatable, and the purity of Au is above 90%. Moreover, the time required to perform the experiments ranges between 6 and 8 h. Therefore, the experiments are suitable for undergraduate comprehensive chemistry

收稿: 2022-11-26; 录用: 2023-01-11; 网络发表: 2023-03-20

*通讯作者, Emails: yajunjian@snnu.edu.cn (简亚军); zwgao@snnu.edu.cn (高子伟)

基金资助: 陕西师范大学2019年“教师教学模式创新与实践研究”专项基金项目(JSJX2019Z31); 陕西师范大学中央高校基本科研业务费专项基金项目(GK202103046)

laboratory teaching. In addition, green chemistry concepts and experimental methods are incorporated as the reagents are environmentally friendly and safe to handle. This experiment demonstrates the critical role of chemistry in solving national economy problems and improving the livelihood of humankind. Through a thorough teaching approach comprising online and offline modules, this experiment cultivates the scientific thinking patterns and innate curiosity of students, improves the ability of undergraduate chemistry students to solve complex synthetic chemistry problems, and consolidates the knowledge of chemistry trainees.

Key Words: Innovative comprehensive experiments; α -cyclodextrin; Supramolecular recognition; Electronic waste; Green Au extraction

1 引言

1.1 “教学-科研-应用”三位一体式教学实验开发理念

化学科学的核心在于合成,以合成新物质为基本手段,可以解决国计民生相关的现实需求^[1]。而新物质源源不断的创制离不开具备深厚理论知识、扎实实验技能和创新应用思维的化学专业后备人才。

实验教学是保证化学专业学生能够胜任国家对于化学创新人才需求的重要环节,不仅可以强化学生对基础化学原理的理解和基本实验操作技能的掌握,还可以培养学生分析和解决问题的能力,促进学生形成规范严谨、实事求是和钻研探究的科研素养^[2,3]。然而,现有教学实验往往与生产生活脱节,强调“基础知识、基本理论、基本技能”训练,缺少探究环节。李厚金、陈六平和张树永^[4]总结了2017–2021年发表于《大学化学》的新创教学实验论文,建议新创实验应贴近实际,既紧跟科学前沿,但又不失地气,要兼具新颖性、实用性和趣味性。因此,选择关乎国计民生和社会发展的实际问题作为实验教学的素材,引入高校教师科研成果,融入探究型实验设计,借助现代信息技术(如Blackboard课程平台)实施线上线下混合式教学,不失为值得探索的方向。

1.2 实验背景

黄金,作为广为人知的贵金属,因色泽明亮、化学性质稳定,广泛应用于货币、装饰品、印刷电路板和光电纳米催化等领域^[5–7]。目前,人类活动产生的电子废料(Waste electrical and electronic equipment,以下简称WEEE)急剧增加,其中贵金属含量远高于一般矿石,如1吨电子板卡中含有454克金^[8];WEEE中还含有重金属等有害物质。因此,从WEEE中回收金元素有望实现经济和环保效益的双赢^[9–11]。剧毒性的氰工艺法仍是回收黄金的主要策略^[12]。经过多年发展,碘-碘化物法^[13]、硫代硫酸盐法^[14]、硫脲法^[10]、氯化钠-醋酸-硝酸法^[15]、NBS-py法^[16]等替代体系相继被开发出来。然而现有方法更多关注如何温和氧化溶金,较少关注选择性提金,因此回收的黄金纯度一般不高。显然,快速、高效、绿色和经济地从WEEE中回收金仍然极具挑战,需要同时解决金的温和氧化和选择性回收的双重难题。

本课题组及合作团队聚焦主客体化学^[17](超分子化学),开展两个或更多分子通过非共价键形成具有一定结构特征的络合物的合成及性能研究,发现作为常见主体(Host)的 α -环糊精(α -CD)可以与 $[\text{AuBr}_4]^-$ 客体(Guest)特异性结合,形成一维超分子聚合物,其中 α -CD的疏水空腔至关重要^[18]。该新发现属于提金领域的前沿, α -CD与 $[\text{AuBr}_4]^-$ 通过氢键等非共价键特异性结合,化学原理明确。

1.3 教学实验设计思路

虽然 α -CD可以将 $[\text{AuBr}_4]^-$ 选择性提取,但要进行教学实验仍需解决如下问题:(1)如何选择来源广泛或成本降低的原料?论文中采用合金模拟物(58% (w,下同) Au, 42% Cu&Ag)作为原料,脱离实际且成本较高。(2)如何选择温和且安全性高的溶金条件?论文中采用类似王水的体系($V(\text{浓HBr}):V(\text{浓HNO}_3)=3:1$)溶解合金原料,反应条件剧烈,存在安全隐患。(3)如何融入探究设计?论文着重描述 α -CD提金的选择性及可靠性,展示的合成条件探究过程较少。

为了解决上述问题,我们确定了如下方案:(1)选用WEEE中常见的废旧CPU针脚作为提金原料,

成本低, 金含量较高(1%左右); (2) 借鉴贵州大学张朝课题组发展的温和氧化溶金策略^[15], 发展“一溴两酸”(KBr-CH₃COOH-HNO₃)体系温和溶金, 避免了浓硝酸的使用, 安全性大大提高; (3) 参照标准实验步骤, 分组进行探究性实验, 考察合成实验步骤的变量对金回收效率的影响。

按照以上设计思路, 我们把教学实验设计为合成反应监测、结构表征、纯度分析等环节, 融合无机化学、超分子化学和分析化学等多学科内容, 融入绿色化学理念和实验探究过程。实验所用试剂环境友好、安全性高、教学时长约为6-8 h, 适于本科生综合化学实验教学。

2 实验部分

本实验涉及合成和分析实验两个部分: 合成实验是通过“富金-溶金-萃金-成金”四步法实现CPU针脚中金的选择性提取; 分析实验主要是对萃金步骤所得的Au(III)超分子复合物和成金步骤所得的单质金进行结构表征和纯度分析。

2.1 实验目的

- (1) 掌握“一溴两酸”温和氧化溶金、 α -CD选择性结合[AuBr₄]⁻提金原理及方法;
- (2) 掌握阳离子系统分析法定性分析Au(III)样品纯度的原理和方法; 了解电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等现代表征技术;
- (3) 巩固称量、溶解、磁力搅拌、pH调节、固液分离等基本操作;
- (4) 强化安全和生态可持续发展意识。

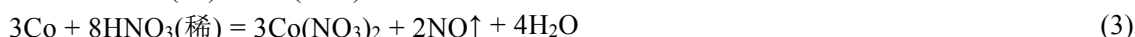
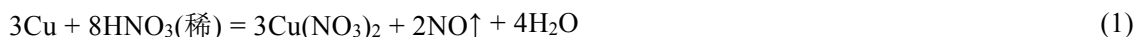
2.2 实验原理

2.2.1 金的提取原理

从WEEE中回收金包括四个步骤: 富金、溶金、萃金、成金。

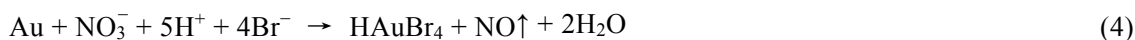
(1) 富金(稀硝酸除杂金属)。

CPU针脚中金含量低(1%左右), 还含有大量Cu、Ni和Co等金属。通过稀硝酸氧化的方法可以除去一部分杂质金属实现金的富集, 同时不会造成金的损失(方程式1-3)。依据的原理是 $E^\ominus(\text{Au}^{3+}/\text{Au}, 1.498 \text{ V}) > E^\ominus(\text{NO}_3^-/\text{NO}, 0.957 \text{ V}) > E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, 0.3419 \text{ V}) > E^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}, -0.257 \text{ V}) > E^\ominus(\text{Co}^{2+}/\text{Co}, -0.28 \text{ V})$ 。



(2) 溶金(Au(0)氧化成Au(III))。

由于氧化还原电位高($E^\ominus(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1.498 \text{ V}$), 只有极强的氧化剂才能实现单质金的氧化, 加入配位剂可降低其氧化难度。 $E^\ominus([\text{AuBr}_4]^-/\text{Au})$ 仅为0.854 V, 比王水体系($E^\ominus([\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}) = 1.002 \text{ V}$)的标准电极电势还低, 更容易实现金的氧化。在“一溴两酸”温和氧化体系中, KBr解离得到的Br⁻可以与金形成配合物, CH₃COOH作为弱酸可以提供质子协助硝酸氧化金单质(方程式4)。由于避免了浓硝酸的使用, 反应安全性大大提高。



(3) 萃金(α -CD识别Au(III))。

根据主客体化学研究成果, 使用商业易得的 α -CD作为主体, 与电子废料溶于蚀刻剂中所形成的[AuBr₄]⁻客体, 在溶液中发生高度特异性识别的自组装、快速共沉淀形成具有延伸结构的{[K(OH₂)₆][AuBr₄] $\subset$ (α -CD)₂}_n一维超分子复合物 $\alpha \cdot \text{Br}$, 结构如图1所示。反应灵敏, 室温下仅需要几分钟即可出现棕色沉淀。 $\alpha \cdot \text{Br}$ 的单晶数据显示, K : Au : α -CD的物质的量比为1 : 1 : 2, 中心离子分别为K⁺和Au³⁺, 第一配位层为H₂O、Br⁻, 第二配位层为 α -CD; K⁺与6个水分子形成八面体[K(H₂O)₆]⁺, Au³⁺与4个Br⁻形成平面四边形[AuBr₄]⁻。

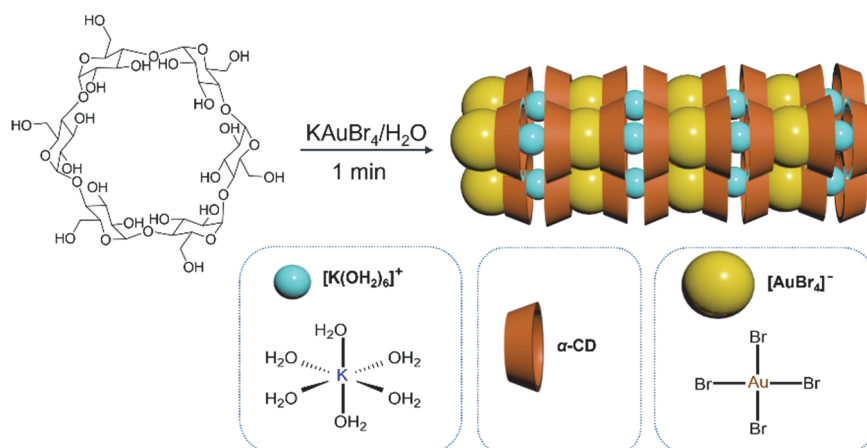
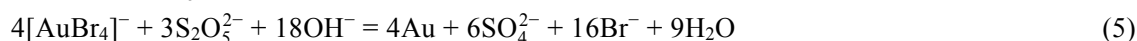


图1 $\{[K(OH_2)_6][AuBr_4]c(\alpha\text{-CD})_2\}_n$ 一维超分子复合物的合成及结构示意图

(4) 成金(Au(III)还原为Au(0))。

超分子复合物 $\alpha\text{-Br}$ 形成后, 使用非金属还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 将其还原为金单质(方程式5)。相比于Zn等金属还原剂, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 安全性高, 后处理方便。

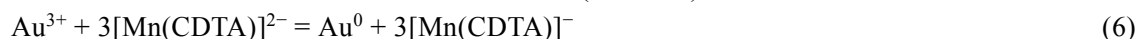


2.2.2 超分子复合物纯度分析原理

萃金步骤所得的超分子复合物的纯度是综合提金效率的决定因素之一, 可通过ICP-MS定量分析, 也可通过阳离子分析法定性分析。

定性分析原理如下: 利用 Au^{3+} 的特征鉴定反应判断超分子复合物是否含有金元素; 利用阳离子系统分析法判断超分子复合物中是否含有 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 。

(1) Au^{3+} 的鉴定: $[\text{Mn}(\text{CDTA})]^{2-}$ 与 Au^{3+} 之间发生特有的氧化还原反应(CDTA, 反式-1,2-环己二胺四乙酸), 形成紫红色胶体, 可以观察到丁达尔现象^[19] (方程式6)。

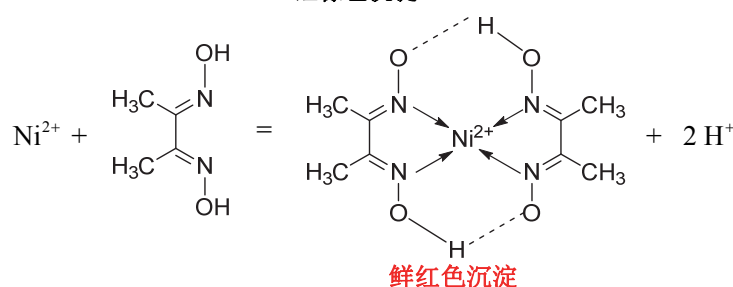


紫红色胶体

(2) 杂离子 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的鉴定:



红棕色沉淀



鲜红色沉淀



蓝色溶液

超分子复合物中的 Au^{3+} 含量最高, 直接分别鉴定杂离子会影响检测效果, 因此依据系统分析法进行杂离子鉴定(图2)。步骤1: 向超分子复合物中加入硫代乙酰胺(TAA)和HCl溶液, 离心, 得到黑色沉淀(含有 Au_2S_3 , 可能含有 CuS)和上清液(可能含 Ni^{2+} 和 Co^{2+})。步骤2: 将黑色沉淀氧化、离心、取上清液与 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 反应, 如有红棕色 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀形成, 说明产物含有 Cu^{2+} 杂质(方程式7)。

将步骤1所得上清液分成两份, 步骤3: 一份加入丁二酮肟, 如有鲜红色沉淀形成, 说明产物含有 Ni^{2+} 杂质(方程式8); 步骤4, 另一份依次加入正戊醇-乙醚混合溶剂、KSCN固体, 如有机相中形成蓝色的 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 说明产物中含有 Co^{2+} 杂质(方程式9)。

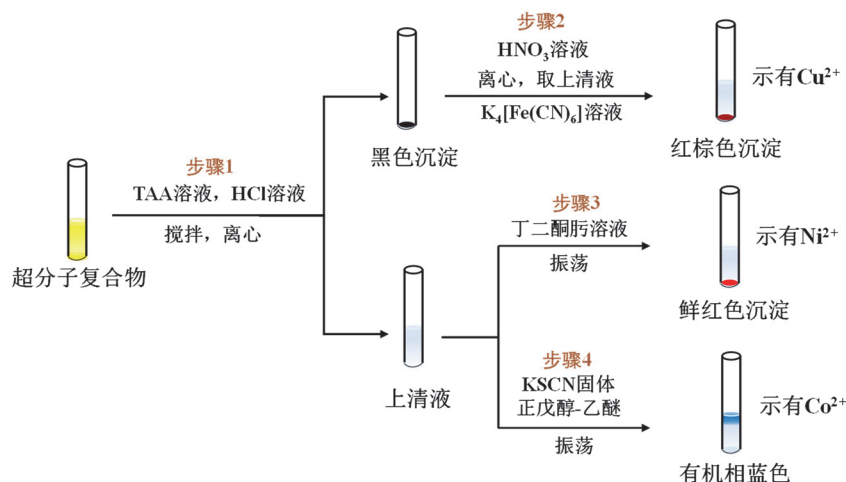


图2 系统分析法鉴定超分子复合物纯度

2.2.3 超分子复合物产率的计算方法

每组以10 g CPU针脚为原料, 可回收黄金质量小(理论值0.16 g), 以此为标准评价学生实验完成情况误差较大; 与之相比, 萃金步骤所得的超分子复合物 $\alpha\cdot\text{Br}$ 质量大(理论值2.11 g), 再经 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 还原即可得到金单质, 水洗即可除去杂质, 因此 $\alpha\cdot\text{Br}$ 的纯度可反映回收金的纯度, 故本实验以 $\alpha\cdot\text{Br}$ 的产率来评价学生的合成效率。

$\alpha\cdot\text{Br}$ 的产率计算公式如下:

$$\text{产率} = \frac{m_{\alpha\cdot\text{Br}}(\text{实测})}{m_{\alpha\cdot\text{Br}}(\text{理论})} \times 100\% = \frac{m_{\alpha\cdot\text{Br}}(\text{实测})}{(m_{\text{针脚}} \times w_{\text{金}}) \times \frac{M_{\alpha\cdot\text{Br}}}{M_{\text{金}}}} \times 100\%$$

其中, $m_{\alpha\cdot\text{Br}}(\text{实测})$ 和 $m_{\alpha\cdot\text{Br}}(\text{理论})$ 分别为 $\alpha\cdot\text{Br}$ 质量的实测值和理论值, $m_{\text{针脚}}$ 为每组学生使用的针脚原料的质量, $w_{\text{金}}$ 为针脚中金的含量(本批针脚含量为1.6%), $M_{\alpha\cdot\text{Br}}$ 和 $M_{\text{金}}$ 分别为 $\alpha\cdot\text{Br}$ 和金的相对分子质量。

2.3 试剂、材料及仪器

试剂: KOH溶液($5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), KAuBr_4 (华威锐科, 99%; 配制成 $\text{pH}=5$, $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液), KAuCl_4 (华威锐科, 99%; 配制成 $\text{pH}=5$, $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液), $\alpha\text{-CD}$ (98%, 安耐吉), $\beta\text{-CD}$ (98%, 安耐吉), $\gamma\text{-CD}$ (98%, 安耐吉), 醋酸(99.5%, SCR沪试), 溴化钾(99.0%, 华大), 焦亚硫酸钠(96%, 安耐吉), 硝酸(17%), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (AR, 国药), 丁二酮肟(98%, 乐研), 正戊醇-乙醚($V(\text{正戊醇}):V(\text{乙醚})=1:1$), 硫氰化钾(99%, 3A), $[\text{Mn}(\text{CDTA})]^{2-}$ 溶液($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

材料: 烧杯(50 mL, 100 mL, 250 mL)、量筒(100 mL, 500 mL)、圆底烧瓶、玻璃塞、表面皿、布氏漏斗、抽滤瓶、滤纸、玻璃棒、pH试纸、塑料滴管、磁子、药匙和烘箱等。

仪器: 热风机、分析天平、磁力加热搅拌器、移液枪、SEM (日本日立, SU8220)、TEM (美国FEI, Tecnai G2 F20)、XRD (德国布鲁克, D8 Advance)、ICP-MS (美国安捷伦, 7900ICP-MS)。

2.4 实验步骤

2.4.1 金的提取实验

(1) 富金。

准备针脚：用热风机将废弃CPU主板加热1 min左右，收集脱落的针脚。

稀硝酸除杂金属：向250 mL烧杯中，依次加入CPU针脚(10 g)、稀硝酸(17%，180 mL)、搅拌子，盖上表面皿，加热至80 °C反应2 h，针脚溶解成碎屑状，记录溶液颜色变化过程。离心过滤，滤渣(Au-1)直接用于下一步反应(切忌使用滤纸过滤)。

(2) 溶金。

向100 mL圆底烧瓶中，依次加入去离子水(7.64 mL)、溴化钾(1.76 g)、醋酸(1.02 mL)、粗金Au-1、搅拌子，加热至80 °C。用滴管逐滴加入 $V(\text{水}):V(\text{浓硝酸})$ 为1:1的硝酸(2.66 mL，其中浓硝酸质量分数为65%–68%)，塞上玻璃塞，在此温度反应2 h，记录颜色变化过程。溶金步骤全程应在通风橱中完成。

向该溶液中加入 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液调节pH至4–6，抽滤，得到含 KAuBr_4 的粗金(III)离子水溶液Au-2。

(3) 萃金。

向Au-2 (约12 mL)中加入 α -CD (2.37 g)，摇动几分钟后形成有光泽的浅棕色悬浮液，减压抽滤，用少量乙醇-水混合溶液($V(\text{乙醇}):V(\text{水}) = 9:1$)洗涤，80 °C烘干，得到棕色固体Au-3，称重，计算产率(2.2.3小节计算公式)。留取50 mg萃金产物Au-3进行结构表征和纯度分析。

(4) 成金。

将棕色沉淀Au-3置于50 mL烧杯中，加入水(10 mL)分散，分批加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (926 mg, 4.87 mmol, 6.0 eq.)。溶液颜色逐渐发生变化(记录变化过程)，同时有棕褐色固体形成，反应至固体不再增加(约1 h)。倾析法分离得到滤饼，依次用水、乙醇洗涤，100 °C干燥(约0.5 h)，得到棕褐色固体粉末Au-4，称重，计算产率。用XRD对Au-4进行结构表征。

2.4.2 萃金步骤的识别条件探究实验

参照上述标准实验步骤，可分组进行探究性实验，考察影响合成实验各变量对金回收效率的影响，此处以比较不同Au(III)与CD识别效率为例展开最佳条件探究。

[AuBr₄][−]与 α -CD结合：向100 μL KAuBr_4 溶液(pH = 5)加入 α -CD(100 μL , $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。震荡几分钟，得到对照组溶液A，观察是否有悬浊物形成，拍照记录。

按照相同的步骤考察[AuBr₄][−]和[AuCl₄][−]分别与 α -、 β -和 γ -CD的结合情况。得到对照组溶液B–F，观察是否有悬浊物形成，拍照记录。

2.4.3 结构表征与纯度分析

(1) 萃金产物Au-3的结构表征与纯度分析。

1) 结构表征。

对Au-3进行PXRD表征，并与文献报道的基于 α -Br单晶数据拟合的PXRD数据进行比对，确认所得萃金产品的结构是否为 $\{[\text{K}(\text{OH}_2)_6][\text{AuBr}_4]\text{C}(\alpha\text{-CD})_2\}_n$ 。利用SEM和TEM对Au-3进行形貌表征。

2) 纯度分析。

① ICP-MS分析。

取少量超分子复合物Au-3 (4.8 mg)，加5 mL去离子水溶解，得到超分子解配液Au-5，用0.45 μm 水系针式过滤器过滤，取10 μL 滤液用1.9%的稀硝酸稀释1100倍，得含金离子样品，利用ICP-MS测定金属离子浓度，推算Au-3中Au³⁺、Cu²⁺、Co²⁺和Ni²⁺的浓度。

② 定性分析。

Au³⁺的鉴定：取0.5 mL解配液，加入同体积的 $[\text{Mn}(\text{CDTA})]^{2-}$ 溶液，室温下搅拌5 min，观察记录溶液的变化，用激光笔观察是否有丁达尔现象。

杂离子的鉴定：取0.5 mL解配液，加0.2 mL $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl、0.2 mL $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TAA，混匀，离心收集生成的黑色沉淀，上清液(Sup)分为两份留作Ni²⁺和Co²⁺的鉴定。Cu²⁺的鉴定：向黑色沉淀中加入0.2 mL $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO₃，离心，向上清液中加入0.2 mL $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ K₄[Fe(CN)₆]溶液，观察是否有红棕色沉淀生成。Ni²⁺和Co²⁺的鉴定：向第一份Sup中加入少量KSCN固体，0.5 mL正戊醇-乙醚混合溶

剂, 观察有机相是否变蓝; 向第二份Sup中, 加入0.2 mL 1%丁二酮肟溶液, 观察是否有鲜红色沉淀生成。

(2) 单质金的结构表征。

对Au-4进行PXRD表征, 与Au的标准PXRD数据进行比对, 确认其结构。

3 结果与讨论

3.1 实验现象观察与记录

如图3所示, 在标准条件下, 从废CPU回收金的完整流程如下:

富金步骤: 向废CPU针脚中加入17%稀硝酸在80 °C浸取2 h, 针脚溶解成碎屑状, 溶液颜色逐渐由无色变为深绿色。离心过滤, 得到粗金滤渣Au-1, 直接用于下一步反应。

溶金步骤: 将Au-1转移至100 mL圆底烧瓶, 先后加入水、溴化钾、醋酸、硝酸($V(\text{水}):V(\text{浓硝酸})=1:1$), 在80 °C下反应, 溶液逐渐由无色变为黄色, 最终变为深酒红色, 得到溶液Au-2。

萃金步骤: 向Au-2溶液中加入KOH溶液调节pH至4–6, 过滤, 向滤液中加入 α -CD, 溶液中立刻形成有光泽的浅棕色悬浮液Au-3。

成金步骤: 向Au-3悬浮液中分批加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 。固体逐渐消失, 溶液由橙变黄, 再褪色为无色澄清溶液, 后变为浅黄色, 同时开始有棕褐色固体形成, 至固体不再增加。倾析、洗涤、干燥即可得到金单质粉末Au-4。

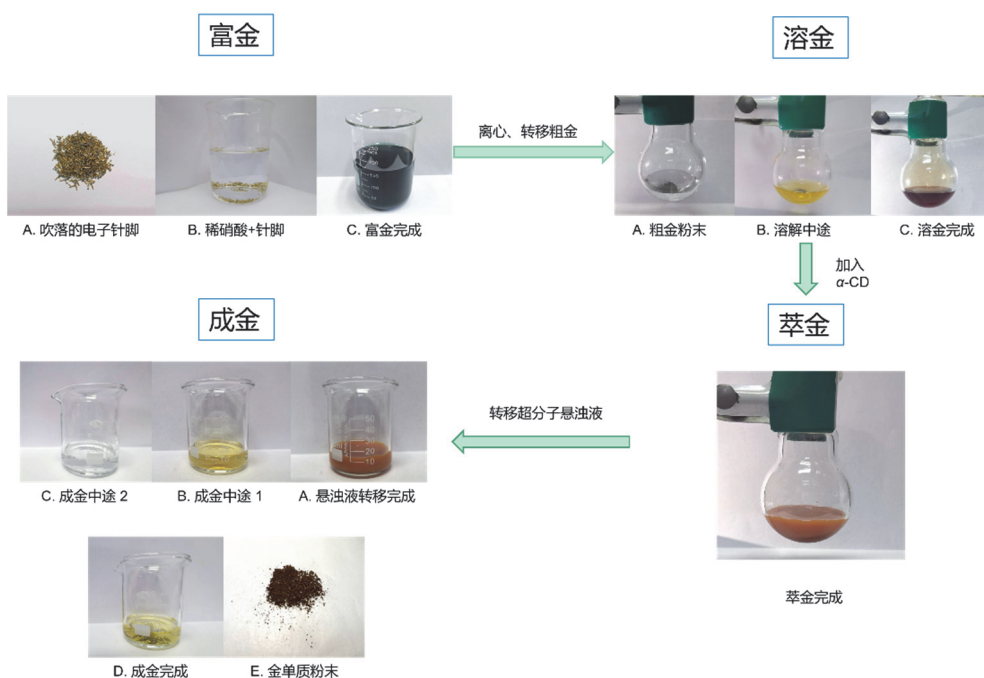


图3 电子废弃物绿色特异性提取过程监控

3.2 Au(III)与环糊精结合对照实验

如图4(条目A)所示, α -CD可以特异性与 KAuBr_4 结合, 迅速生成有光泽的浅棕色悬浮液。环糊精与Au(III)物种的其他相互结合方式均不能生成沉淀。

3.3 萃金产物Au-3的产品外观、结构表征、纯度分析

3.3.1 产品外观及结构表征

如图5a所示, 以10 g废CPU(金含量1.6%)针脚为原料, 按照2.4.1小节标准合成步骤, 可以制备获得1.50 g棕色超分子复合物粉末, 按照2.2.3小节中公式计算, 产率71%。

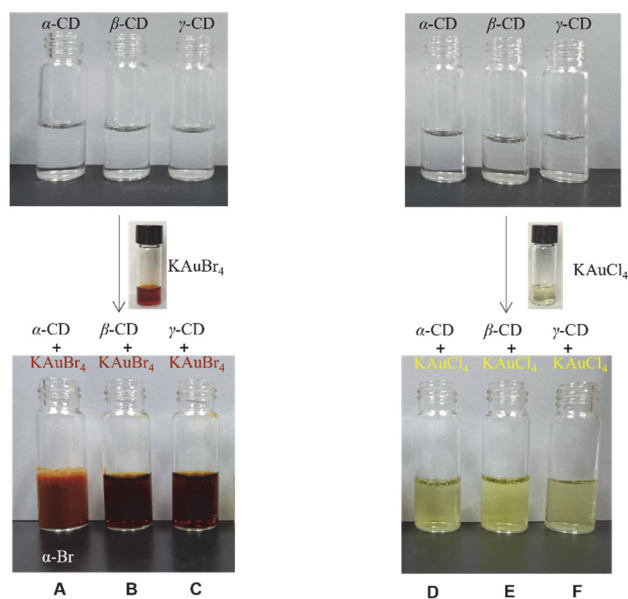


图4 Au(III)与环糊精结合对照实验

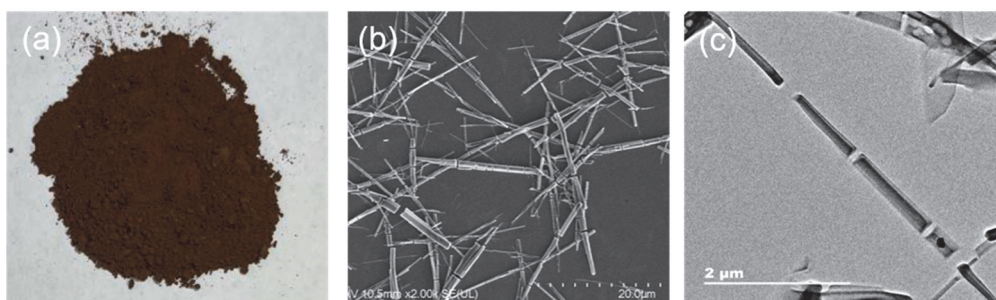
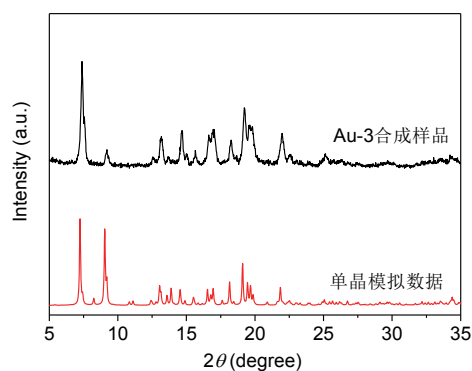


图5 萃金产物Au-3的产品外观及形貌表征

(a) 产品外观; (b) 扫描电镜(SEM); (c) 投射电镜(TEM)

将新鲜制备的**Au-3**悬浊液通过加入乙醇分散、空气干燥的方式获得SEM和TEM样品。SEM测试结果显示**Au-3**为具有极高纵横比的长针状晶体(图5b)。TEM显示这些纳米结构的直径约为数百纳米,长度为微米级(图5c)。

如图6所示,**Au-3**与超分子复合物 $\alpha\cdot\text{Br}$ 的PXRD数据吻合度非常好,说明溶液中超分子识别合成的萃金产物**Au-3**结构与文献中所报道的超分子复合物 $\alpha\cdot\text{Br}$ 相同。

图6 Au-3与超分子复合物 $\alpha\cdot\text{Br}$ 的PXRD图

3.3.2 纯度分析

(1) ICP-MS定量分析。

将**Au-3**消解并稀释一定的倍数,利用ICP-MS测定其中Au、Cu、Co、Ni元素的含量,并与废CPU针脚中元素的含量进行对比。如图7所示,本批实验使用的废CPU针脚中Au、Cu、Ni、Co的质量分数分别为:1.6%、60.1%、24.5%、10.9%。经过富金、溶金、萃金后,超分子复合物**Au-3**中这几种金属元素的质量分数分别为93.6%、3.6%、0.7%、2.1%。金的纯度提高了57.5倍,表明提金选择性非常好。

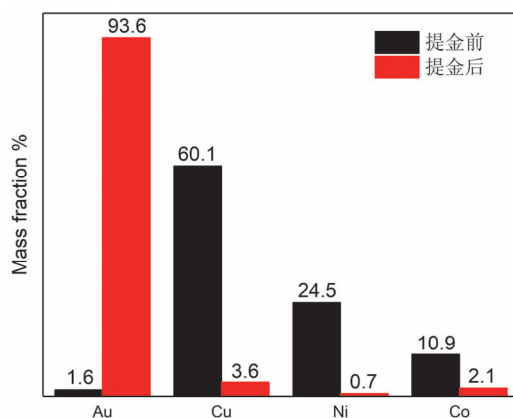


图7 提金前后各主要金属元素质量分数对照图

电子版为彩图,下同

(2) 金属离子含量的定性分析。

按照2.4.3小节结构表征与纯度分析步骤,对**Au-3**中各元素进行定性分析。

图8显示,向 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Mn}(\text{CDTA})]^{2-}$ 溶液中加入**Au-3**的水溶液,溶液颜色由无色变为紫红色,用激光笔照射,可观测到丁达尔现象,表明体系中有Au纳米颗粒形成,**Au-3**含有 Au^{3+} 。

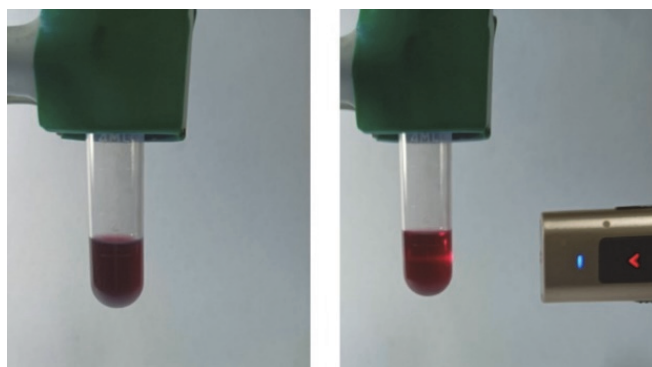


图8 Au^{3+} 的鉴定

对 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 进行离子鉴定,均无明显现象。表明**Au-3**中这些离子含量极低。

3.4 成金产物**Au-4**的产品性状、结构表征

如图9a所示,以10 g废弃CPU(金含量1.6%)针脚为原料,按照2.4.1小节标准合成步骤,可以制备获得108 mg棕色单质金粉末,金的回收率为68%。

Au-4与文献中金单质的PXRD数据吻合度非常好,说明**Au-4**就是单质金,而且纯度很高(图9b和9c)。

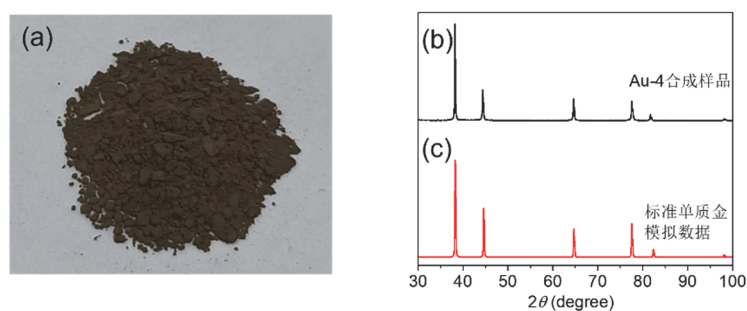


图9 Au-4的产品外观及PXRD分析

(a) 产品外观；(b) Au-4 (黑) PXRD图；(c) 标准单质金(红) PXRD图

4 教学建议

4.1 教学可行性

为了验证本实验在本科教学中的可行性,在本学院进行了小范围推广,随机邀请22名大二学生(2人1组)进行了11组实验学习及操作(图10)。推广结果表明,9个小组(82%)实验用时小于6 h,所有小组(100%)可在7 h内完成;7个小组(64%)能以60%以上的产率得到超分子复合物;纯度结果显示,超分子复合物均未检出明显的杂离子。小范围推广研究表明,本实验时长合理、重现性好,在本科实验教学中具有可行性。

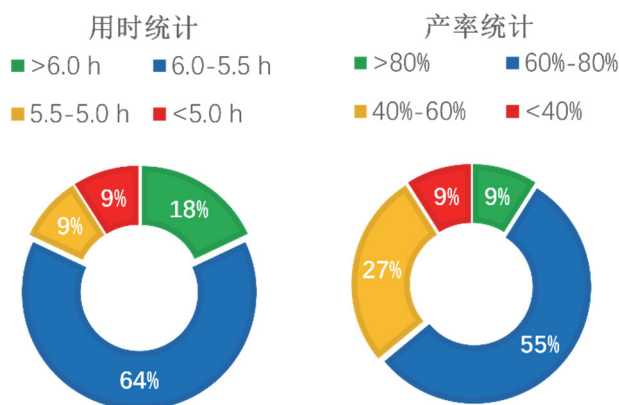


图10 教学可行性试验

左: 用时统计; 右: 产率统计

4.2 教学安排建议

本实验建议纳入本科生综合实验教学,2人一组,课中建议用时8学时,可采用线上线下混合式教学(如Blackboard教学平台),强化课前预习及课后巩固环节(表1)。

表1 教学安排建议

教学阶段	方式	内容	学时	评分比重
课前	线上	学习文献、视频资料,完成线上测试	学生自主安排	20%
课中	线下	学生代表讲解原理和操作,教师点评	0.5	50%
课中	线下	考察学生实验操作和重要实验步骤结果	6	
课中	线下	分享汇报:实验现象及结果,实验收获和建议,实验感悟	1	
课后	线上	实验报告,线上测试,仪器表征结果分析	学生自主安排	30%

5 结语

本文紧扣绿色提金理念,协同“KBr-CH₃COOH-HNO₃”温和氧化溶金和 α -CD选择性识别[AuBr₄]⁻原理,实现了废旧CPU中金元素的高效选择性回收。由于 α -CD是来源于玉米淀粉等的酶分解产物,也可以认为玉米与金子的一场美丽邂逅,完成了废金到纯金的蜕变。本实验所用试剂安全、环保,时长约6–8 h,适于综合化学基础实验教学。采用线上Blackboard平台和线下实验教学结合的混合式教学方法,突出学生主体地位,可促进学生理论知识和合成实践的有效互动,提高化学类人才培养质量。

6 创新性声明

- (1) 关注贵金属回收问题,激发学生对化学的兴趣和信心;
- (2) 采用廉价环保 α -CD实现了金元素绿色特异性回收;
- (3) 摒弃“照方抓药”,形成“问题驱动”探究型实验教学。

参 考 文 献

- [1] 张绍东,卢红成,康强,黄艳,付雪峰. 中国科学: 化学, **2021**, 51 (5), 538.
- [2] 戴安邦. 实验室研究与探索, **1994**, No. 3, 1.
- [3] 张树永,朱亚先,张剑荣. 大学化学, **2018**, 33 (10), 1.
- [4] 李厚金,陈六平,张树永. 大学化学, **2022**, 37 (2), 2108010.
- [5] 罗雁波,李关芳. 贵金属, **1997**, 18 (4), 53.
- [6] 周全法,刘玉海,李锋,王琪. 黄金, **2003**, 24 (8), 5.
- [7] Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, 115, 301.
- [8] 林晓,曹宏斌,李玉平,郑诗礼,张懿. 现代化工, **2006**, 26 (6), 12.
- [9] Syed, S. *Hydrometallurgy* **2012**, 115–116, 30.
- [10] 吴骏,陈亮,邱丽娟,陈东辉. 黄金, **2008**, 29 (6), 55.
- [11] 朱经发,林辉东,王德汉,彭俊杰. 土壤与环境, **2002**, 11 (3), 307.
- [12] 周衍波,代淑娟,朱巨建. 有色矿冶, **2016**, 32 (2), 28.
- [13] Konyratbekova, S. S.; Baikonurova, A.; Akcil, A. *Min. Proc. Ext. Met. Rev.* **2015**, 36 (3), 198.
- [14] Zhang, Y.; Li, Q.; Liu, X.; Jiang, T. *Miner. Eng.* **2022**, 180, 107511.
- [15] 吴松,张朝,龙明昊,刘永杰. 大学化学, **2020**, 35 (4), 32.
- [16] Yue, C.; Sun, H.; Liu, W.; Guan, B.; Deng, X.; Zhang, X.; Yang, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 129 (32), 9331.
- [17] Cram, D. J.; Cram, J. M. *Science* **1974**, 183, 803.
- [18] Liu, Z.; Frascioni, M.; Lei, J.; Brown, Z. J.; Zhu, Z.; Cao, D.; Lehl, J.; Liu, G.; Fahrenbach, A. C.; Botros, Y. Y.; et al. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1855.
- [19] Rao, B. V.; Jagadeshkumar, T.; Radha Menon, V. G. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1981**, 309, 406.