第 24 卷第 2 期 中国有色金属学报 2014 年 2 月
Volume 24 Number 2 The Chinese Journal of Nonferrous Metals February 2014
文章编号：1004-0609(2014)02-0499-07

阴阳离子混合捕收剂对异极矿的浮选作用及机理

张祥峰，孙　伟

(中南大学 资源加工与生物工程学院，长沙 410083)

摘　要：采用 DDA(十二胺)和 KAX(异戊基黄原酸钾)的阳阴离子混合药剂作为捕收剂，对异极矿进行单矿物浮选及检测，并与单独使用 DDA 或者 KAX 作为捕收剂进行比较。结果表明：采用 DDA 和 KAX 的摩尔比为 1:3 的混合捕收剂浮选异极矿时，比单独使用 DDA 或者 KAX 对异极矿的浮选效果要好，且在 pH 值为 10 左右时浮选效果最佳，回收率达 86%；DDA 和 KAX 混合后各自所带的阴、阳离子电性中和，降低了捕收剂分子之间的静电斥力，从而使混合捕收剂的临界胶束浓度值降低，在矿物表面吸附时形成半胶束吸附的浓度值降低，更易于在异极矿表面形成半胶束吸附，对矿物浮选捕收效果增强。

关键词：异极矿；浮选；十二胺；异戊黄药；混合捕收剂；吸附模型
中图分类号：TD913　　**文献标志码**：A

Flotation behaviour and mechanism of hemimorphite in presence of mixed(cationic/anionic) collectors

ZHANG Xiang-feng, SUN Wei

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The single mineral flotation and detection of hemimorphite in the presence of mixed collector (cationic/anionic) was investigated and compared with DDA (dodecylamine) or KAX (isoamylxanthate) alone. The results show that the flotation efficiency using mixed collectors (DDA and KAX) is better than that using DDA or KAX alone. The optimum pH value is about 10 with the topmost recovery rate of 86%. The mixture of DDA and KAX can decrease the micropolarity of the reagents sharply under the condition of low concentration, which can decrease the CMC value, form a micelle adsorption on the surface of hemimorpphite easier and enhance the capacity of collecting.

Key words: hemimorphite; flotation; dodecylamine; isoamylxanthate; mixed collector; adsorption quantity

锌具有优良的抗大气腐蚀性能，在常温下表面易生成一层保护膜，因此，锌最大的用途是生产钢材和钢结构件的表面镀层(如镀锌板)，从而广泛应用于汽车、建筑、船舶、轻工等行业[1−2]。

随着锌硫化矿的不断开发利用，其资源日趋枯竭，锌氧化矿石的利用越来越受到人们的重视[3−4]。异极矿是最常见的锌氧化矿石之一，产于铅锌硫化物矿床的氧化带，一般是闪锌矿氧化的产物，常与褐铁矿等共生[5]。目前，针对异极矿浮选的主要研究方法为硫化−黄药法和硫化−胺法[6−10]。采用硫化−黄药法浮选异极矿时，使用长碳链结构的捕收剂选择性强，但药剂用量大，且极易受到矿石泥化的影响，需要预先进行脱泥。采用胺类捕收剂浮选异极矿，可在不脱泥条件下进行，但是对脉石矿物的选择性较差。

本文作者考察十二胺和异戊黄药的混合捕收剂对异极矿的浮选行为，通过单矿物浮选试验以及红外光谱分析、吸附量测试以及荧光探针检测研究混合捕收剂在异极矿表面的浮选作用效果及吸附机理，对异极

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51104179)；中南大学自主探索创新基金资助项目(2013zzts062)
收稿日期：2013-06-08；**修订日期**：2013-09-26
通信作者：孙　伟，教授，博士；电话：13507310692；E-mail: sunmenghu@126.com

矿浮选的系统研究具有重要的意义。

1 实验

1.1 试验原料

试验中使用的异极矿矿石取自云南省。矿石经过破碎，手选高结晶度、高纯度的异极矿矿块，使用铁锤锤碎至＜3 mm，再用陶瓷球磨磨至小于 74 μm 占 100%，然后经摇床多次分选得到异极矿样品。样品经标准筛筛分得到 38~74 μm 粒级的产物，并用蒸馏水清洗 3 次，经真空干燥制成试验用样品。样品的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示。由图 1 可见，样品中的氧化锌矿物为异极矿，无其他锌含氧盐矿物。经化学元素分析，样品中锌的质量分数为 51.42%，异极矿纯度为 95%，符合单矿物试验要求。

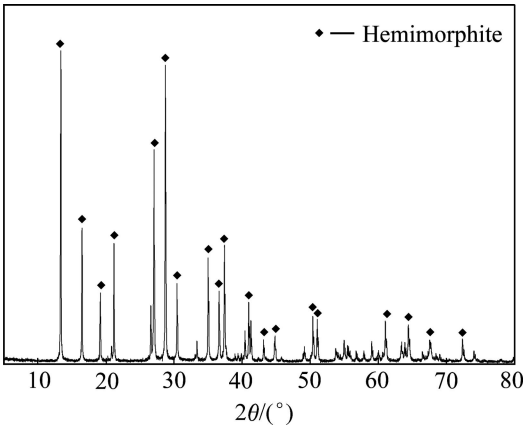

图 1 纯矿物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of single mineral

1.2 试验药剂

试验所用捕收剂十二胺、异戊黄原酸钾硫化钠、盐酸、氢氧化钠、无水碳酸钠、乙醇和曙红 Y 均为分析纯。试验用水为二次蒸馏水。

1.3 研究方法

1.3.1 单矿物浮选

单矿物浮选实验用容积为 40 mL 的 XFD 型挂槽式浮选机，调节浮选机转速为 1 700 r/min，浮选在常温(25 ℃)下进行。每次称取异极矿 2.0 g 放入浮选槽内，加 35 mL 去离子水，调浆 1 min，添加活化剂，搅拌 3 min，然后用 Na_2S 或 HCl 调节 pH 值 3 min，测量 pH 值，添加捕收剂，搅拌 3 min，刮泡 3 min。所得泡沫产品和槽内矿物经过滤，烘干称量，计算出回收率。

1.3.2 红外光谱测试

本研究中使用 NEXUS−670 型傅立叶转换红外光谱仪对矿物、药剂、矿物与药剂等 3 种样品进行红外光谱测试。药剂与矿物作用的样品制备过程如下：将异极矿纯矿物样在玛瑙研钵中磨细至＜2 μm，加入一定量的蒸馏水，采用 HCl 或 NaOH 调整 pH 值，再加入合适浓度的药剂溶液，充分搅拌，静置一段时间直到矿物完全沉降后，用吸管吸出上层澄清液，并且使用相同 pH 值的液体冲洗矿物两次，然后过滤，所得固体真空烘干，送红外检测。

1.3.3 紫外光谱测试

将 2 g 矿样加入到 40 mL 的浮选槽中，再加 35 mL 超纯水，浮选机的主轴转速与浮选速度一样为 1 600 r/min。先调节 pH 值，再加入不同浓度的捕收剂，搅拌 5 min，取浮选槽上层液倒入离心管内，将离心管放入转速为 2 000 r/s 的高速离心机进行离心 10 min，取上清液进行吸光度测定。根据标准曲线应用插值法得到捕收剂的浓度，然后用残余浓度法计算捕收剂在矿物表面的吸附量。

1.3.4 荧光探针检测

将 0.1 mL 质量分数为 0.01%的芘乙醇溶液加入到 50 mL 容量瓶中，取 5 mL 待测药剂溶液，加超纯水稀释至刻度。使用恒温振荡器振荡 24 h，取上清液移入玻璃比色皿中，在 LS 55 荧光光谱分析仪上测试溶液中芘的荧光光谱，测试时，荧光扫描的激发波长为 334 nm，激发狭缝设定为 10 nm，发射狭缝设定为 4 nm。最后根据测定的荧光光谱数据计算出 I_1/I_3 比值，以 I_1/I_3 值对药剂浓度作图绘制曲线。

荧光探针检测原理：荧光物质经过光谱的激发发射出荧光即为荧光探针。由于荧光探针对环境的极性变化非常敏感[11]，因此，可用荧光探针指示其所处溶剂的极性强弱，称为“微极性”。据研究报道，芘有强荧光性质，在 335 nm 左右处被激发。芘的荧光光谱中在波长为 373、379、384、390 与 397 nm 处出现特征峰，其荧光发射强度分别是 I_1、I_2、I_3、I_4、I_5。通常用(I_1/I_3)来表征探针所在环境的微极性[12]。本实验用 I_1/I_3 比值来反映DDA和KAX混合前后微极性的变化。

2 结果与分析

2.1 捕收剂种类的影响

分别使用 DDA、KAX 以及混合药剂(摩尔比 DDA:KAX=1:3，使用超声波振荡分散均匀的白色乳浊液[7])对异极矿进行浮选，结果见图 2。

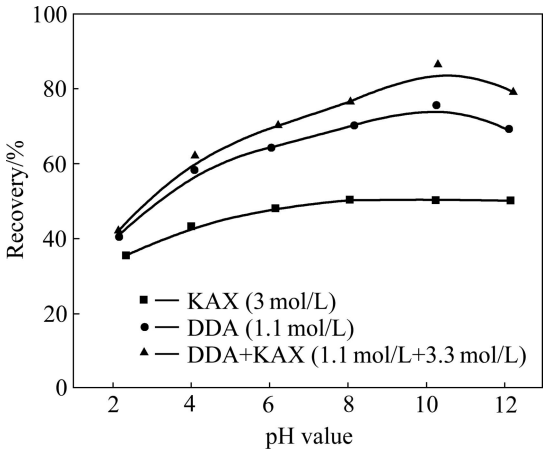

图 2　捕收剂种类对异极矿浮选回收率的影响

Fig. 2　Recovery of zinc flotation for various mixed collector

由图 2 可知，采用 DDA 作捕收剂浮选异极矿时，在酸性条件下，异极矿的可浮性差，随着 pH 值的升高，异极矿回收率逐渐提高；在 pH 值为 10 左右时，回收率达到最大值；当 pH 值超过 10 以后，浮选回收率随着 pH 值的上升而降低。采用 KAX 作捕收剂浮选异极矿时，在酸性条件下，异极矿的浮选回收率低，回收率随着矿浆 pH 值的增加而增大；当 pH 到达 8 左右后，随 pH 值的增加，异极矿的回收率基本保持不变。混合药剂对异极矿的捕收能力最强，回收率最高可达 86%，单用 DDA 次之，单用 KAX 作为捕收剂的效果最差。且混合药剂效果最佳时的 pH 值与单用 DDA 时的 pH 值一致，表明混合药剂作为捕收剂时 DDA 起主导作用，而与 KAX 的交互作用加强了其对异极矿的捕收能力。

在 pH 值为 10 时，异极矿单矿物浮选回收率随捕收剂浓度的变化关系如图 3 所示。

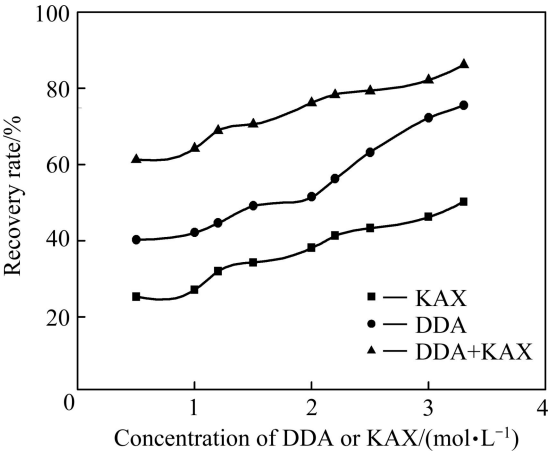

图 3　异极矿浮选回收率随捕收剂用量变化关系

Fig. 3　Flotation recovery of hemimorphite as function of KAX or DDA concentrations in presence of KAX , DDA and mixed collector (KAX+DDA) including DDA of 1.1 mol/L and various KAX concentration at pH=11, respectively

试验中，固定 DDA 浓度为 1.1 mol/L，改变 KAX 浓度。由图 3 可知，当 DDA 和 KAX 的摩尔比为 1:3 时，浮选效果最好，异极矿回收率达 86%，单用 DDA 次之，单用 KAX 的效果最差。无论使用哪种捕收剂，异极矿浮选的回收率都随着捕收剂用量的增加而增大。对于混合药剂，固定 DDA 用量为 1.1 mol/L，KAX 所占的比例愈大，对异极矿的捕收效果愈好。

2.2　浮选药剂的吸附特性

图 4 所示为异极矿与药剂作用前后的红外光谱(试验中 KAX 为 3.3 mol/L，DDA 为 1.1 mol/L，混合药剂 DDA 和 KAX 分别为 1.1 mol/L 和 3.3 mol/L)。如图 4 所示，异极矿的谱线中，3 462 cm^{-1} 处为羟基的伸缩振动峰，1 633 cm^{-1} 处为水的弯曲振动峰。1 089、945 和 866 cm^{-1} 处为硅氧四面体中 Si—O 键的伸缩振动峰；679、604、552 和 454 cm^{-1} 处为分别为 Zn—O 键伸缩振动峰和硅氧四面体[13]中 Si—O 键弯曲振动峰[14]。由此可见，异极矿是含有羟基和水的硅酸盐矿物。

异极矿和 KAX 作用后的谱线与异极矿纯矿物的谱线相比，两者基本无变化，表明 KAX 在异极矿表面不能直接吸附。

异极矿和 DDA 作用后的谱线与异极矿纯矿物的谱线相比，在 2 960 cm^{-1} 处出现了 N—H 键的伸缩振动吸收峰，在 2 922 cm^{-1} 处为烷基烃链的亚甲基伸缩振动吸收峰。这表明 DDA 在异极矿表面只发生了物理吸附，但没有新的化学键生成，DDA 在异极矿表面。

由异极矿与混合药剂(n(DDA):n(KAX)=1:3)作用后的红外光谱可见，在 2 960 cm^{-1} 出现了 N—H 键的

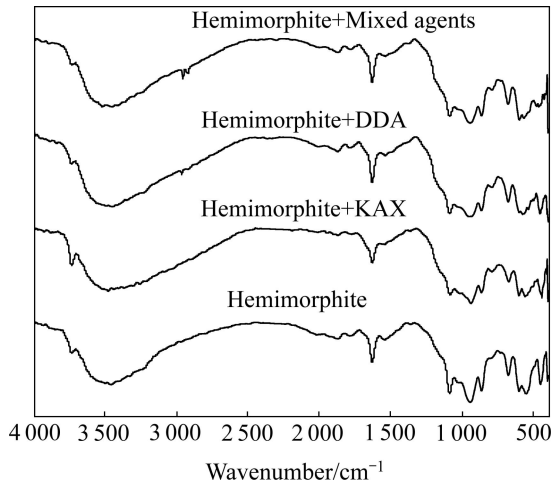

图 4　异极矿与不同药剂作用前后的红外光谱

Fig. 4　IR spectra of hemimorphite before and after mixing different agents

伸缩振动吸收峰，在 2 922 cm^{-1} 处为烷基烃链的亚甲基伸缩振动吸收峰，其吸收峰比单独吸附 DDA 时的更强烈，表明药剂与异极矿的作用更强烈。因此，使用混合捕收剂的效果要比单用 DDA 的效果更好，与前文中的浮选结果一致。

2.3 浮选药剂吸附量的影响

在 pH 值为 4.3 的 HCl-NaAc 缓冲液中，阳离子表面活性剂可以和曙红 Y 通过静电、疏水作用以及荷电转移形成离子缔合物，使曙红 Y 溶液颜色变浅，阳离子表面活性剂的浓度与曙红 Y 颜色减弱的程度成正比[15]，因此，可以用紫外分光光度计测定十二胺阳离子的浓度[16]。

图 5 所示为 DDA 在异极矿表面的吸附等温线。由图 5 可知，DDA 在异极矿表面的吸附等温线为典型的 S 型吸附等温线，说明 DDA 与异极矿表面作用较弱，在浓度较低时没有明显的吸附作用发生[17]；当 DDA 浓度接近于 CMC(16 mmol/L)时，已经吸附的 DDA 由于疏水效应与体相溶液中的 DDA 在固液界面形成二维缔合结构，使得吸附量急剧增加；当 DDA 浓度达到 CMC 时，吸附达到饱和，吸附量不再增加。

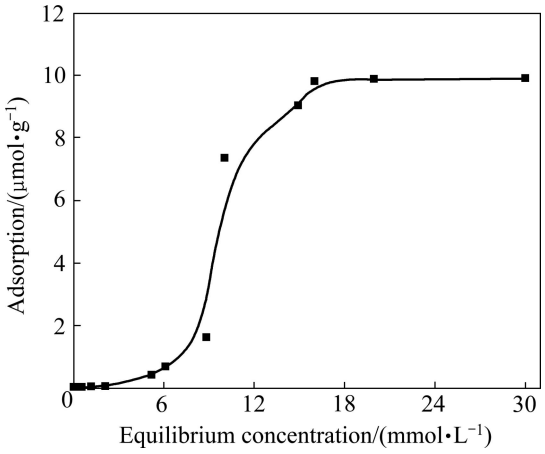

图 5 DDA 在异极矿表面的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of DDA on surface of hemimorphite

以吸附浓度 c 对其与平衡浓度比值 c_0 的比值(c/c_0)作图得出一条直线(见图 6)。

KAX 在异极矿表面的吸附等温线如图 7 所示。从图 7 可以看出：随着 KAX 浓度的增加，KAX 在异极矿表面的吸附量也随之增加。KAX 在异极矿表面与硫化产生的硫化矿薄膜生成黄原酸盐形成化学吸附，在低浓度范围内(0~0.1 mmol/L)，吸附量骤增，接近

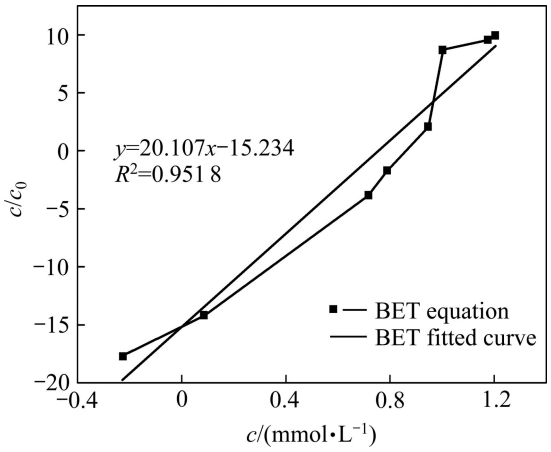

图 6 DDA 在异极矿表面吸附等温式 BET 直线方程

Fig. 6 BET formula of DDA on surface of hemimorphite

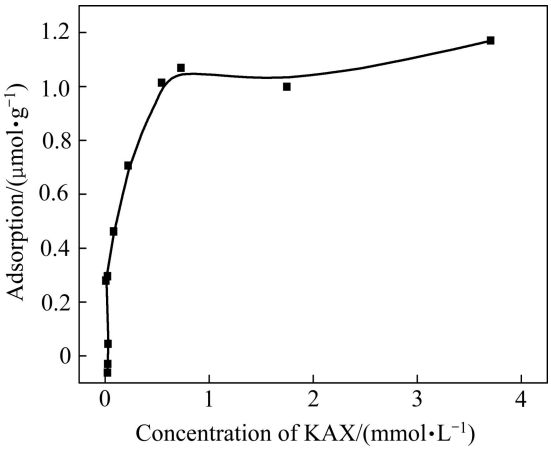

图 7 KAX 在异极矿表面的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm of KAX on surface of hemimorphite

线性增长；超过这个浓度范围(0.1~0.75 mmol/L)主要通过黄药分子链之间的疏水缔合作用产生吸附，吸附量增量减缓，直到达到平衡。从等温线的 L 形状来看，吸附可用 Langmuir 模型来描述。

从等温线的 L 形状来看，吸附可用 Langmuir 模型来描述：

$$\frac{c}{\Gamma}=\frac{1}{\Gamma_s b}+\frac{c}{\Gamma_s}$$

式中：c 为吸附浓度；Γ 为吸附量；Γ_s 为饱和吸附量；b 为常数。

以 c/Γ 对 c 作图得到一条直线，拟合线性方程为图 8。计算出 KAX 在异极矿表面的饱和吸附量 Γ_s= 0.117 8 μmol/g。

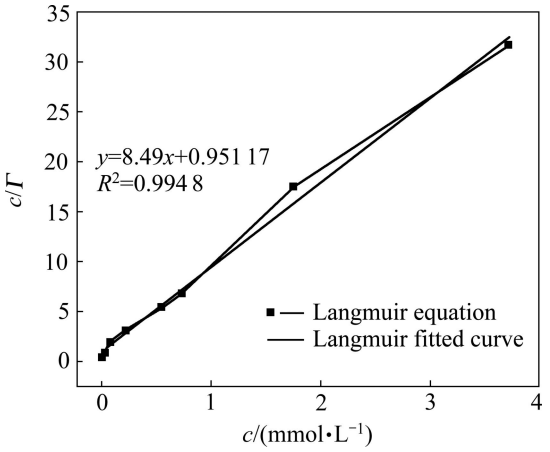

图 8　KAX 在异极矿表面吸附等温式 Langmuir 直线方程

Fig. 8　Langmuir formula of DDA on surface of hemimorphite

2.4　荧光探针检测

因为荧光光谱可以在分子水平上研究表面活性剂在固液界面的结构组成，所以其在表面化学的研究中使用越来越广泛[18−20]。探针能够发出稳定的荧光，可以通过探针增溶[12]于表面活性剂中发射强度的变化来表征吸附在固液界面的表面活性剂的微极性的变化。

使用荧光光谱分析仪测出 DDA、KAX 以及混合药剂在不同浓度下的光谱图，再根据光谱图计算出微极性值(I_1/I_3)。微极性值(I_1/I_3)越小，荧光探针芘所在环境的非极性越强[21]。对于捕收剂溶液体系微极性值越小，则捕收剂的疏水性越强。图 9 所示为不同捕收剂的微极性随捕收剂浓度的变化关系(图中 KAX 浓度是对应的 DDA 浓度的 3 倍)。

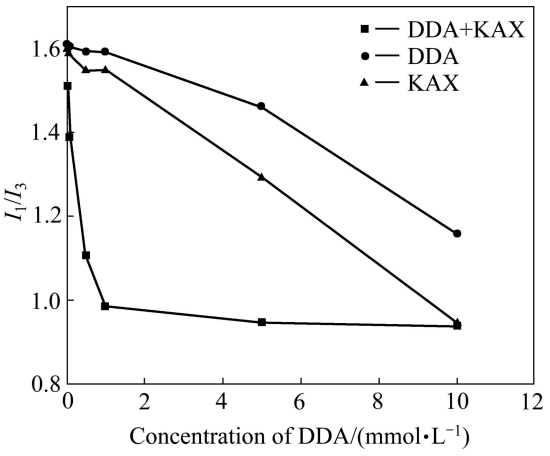

图 9　不同捕收剂的微极性随捕收剂浓度变化关系

Fig. 9　Micropolarity value of different collectors as function of concentration

由图 9 可知，DDA、KAX 和混合捕收剂(n(DDA):n(KAX)=1:3)的微极性值(I_1/I_3)随着捕收剂浓度的增加而变小，其疏水性增强。单独的 DDA(或者 KAX)其微极性值在浓度低于 0.1 mmol/L 时，随着药剂浓度的增加而降低，但降低的速率较慢；DDA(KAX)浓度高于 0.1 mmol/L 时，随着药剂浓度的增加，微极性值急剧下降。而混合捕收剂(n(DDA):n(KAX)=1:3)在 DDA 浓度低于 0.1 mmol/L 时，其微极性值呈线性下降；当 DDA 浓度超过 0.1 mmol/L 时，其微极性值随浓度的增大变化不大。这是由于 DDA 和 KAX 混合后，由于各自所带的阳、阴离子电性中和，降低了药剂分子之间的静电斥力，从而使混合捕收剂的临界胶束浓度值 CMC 降低。其在矿物表面吸附时形成半胶束吸附的浓度值也随之降低，更易于形成半胶束吸附，对矿物的捕收性能增强。

十二胺和异戊黄药由于交互作用使得其形成胶束的 CMC(临界胶束浓度)值降低，在较低浓度下能够形成胶束，混合药剂的结构组成模型[21]如图 10 所示。

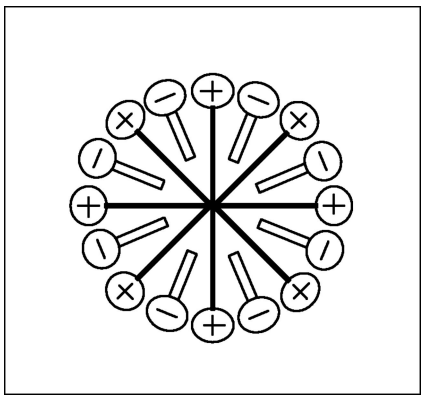

图 10　混合药剂结构组成模型[21]

Fig. 10　Structural model of mixed collectors[21]

由于所使用的荧光光谱分析仪不能直接对异极矿表面的微极性进行检测，因此通过检测矿物与药剂作用后的残余溶液的微极性值来反推出矿物表面微极性的变化。图 11 所示为残余溶液微极性随着混合捕收剂浓度的变化关系图。

由图 11 可知，当混合捕收剂的浓度低于 0.05 mmol/L 时，残余溶液的微极性值很低，表明药剂在异极矿表面吸附量很低。当药剂浓度到达 0.05 mmol/L 时，在 0.05~0.1 mmol/L 区间，残余溶液的微极性值呈线性上升，此时药剂由于疏水效应和所形成的二维缔合结构而全部吸附于异极矿表面。当药剂中 DDA 浓度高于 0.1 mmol/L 时，残余溶液的微极性值逐渐下降，表明在异极矿表面吸附药剂的速度逐渐降低，部分捕

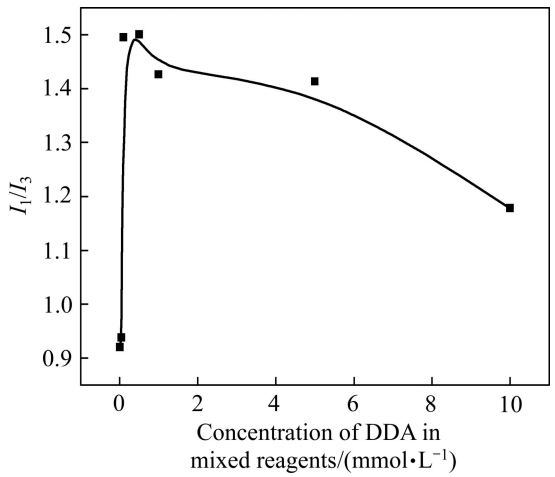

图 11 残余溶液的微极性随混合捕收剂浓度的变化关系图

Fig. 11 Micropolarity value of residual solution as function of collector's concentration

收剂进入了残余溶液，使得残余溶液的微极性值降低。

根据红外光谱以及荧光探针检测的结果可知，DDA 和 KAX 的混合药剂比单用 DDA 的效果要好。推测其主要原因是二者带有不同电性，十二胺阳离子和黄药阴离子的交互作用降低了十二胺的临界胶束浓度，使得混合捕收剂在异极矿表面更易形成半胶束吸附。提出混合捕收剂在异极矿表面的吸附模型如图 12 所示，黄药阴离子穿插在十二胺阳离子之间，因为正负电荷的相互作用，降低了十二胺阳离子之间的静电斥力，使十二胺阳离子能够更容易形成胶束[17]，也更容易在异极矿表面吸附，从而使异极矿表面疏水上浮。

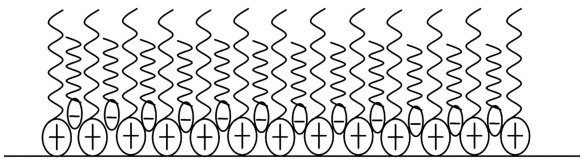

图 12 混合捕收剂在异极矿表面的吸附模型

Fig. 12 Adsorbed model of mixed collector on surface of hemimorphite

3 结论

1) DDA 和 KAX 的混合捕收剂比单一的 DDA 或者 KAX 对异极矿的捕收剂效果要好，且在 pH 值为 10 左右时浮选回收率达到最佳值。

2) DDA 在异极矿表面的吸附为物理吸附，吸附模型为 BET 吸附模型。KAX 在异极矿表面的吸附为化学吸附，其吸附模型为 langmuir 吸附模型。

3) DDA 和 KAX 混合后，由于各自所带的阳、阴离子电性中和，降低了药剂分子之间的静电斥力，从而使混合捕收剂的临界胶束浓度值降低，在矿物表面吸附时形成半胶束吸附的浓度值降低，更易于形成半胶束吸附，对矿物的捕收性能增强。

REFERENCES

[1] JAHANI H R, MOFFAT B, MUELLER R E, FUMO D, DULEY W, NORTH T, GU Bo. Excimer laser surface modification of coated steel for enhancement of adhesive bonding[J]. Applied Surface Science, 1998, 127/129: 767−772.

[2] SHIBLI S M A, JAYALEKSHM A C. Development of phosphate inter layered hydroxyapatite coating for stainless steel implants[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 4103−4110.

[3] 李 勇, 王吉坤, 任占誉, 李存兄, 魏 昌. 氧化锌矿处理的研究现状[J]. 矿冶, 2009, 18(2): 57−63.
LI Yong, WANG Ji-kun, REN Zhan-yu, LI Cun-xiong, WEI Chang. Development of treatment on zinc oxide ore[J]. Mining and Metallurgy, 2009, 18(2): 57−63.

[4] 冯其明, 张国范. 氧化锌矿原浆浮选新技术[J]. 中国基础科学, 2011(1): 25−27.
FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan. Original pulp technology of the oxidized ore of zinc and lead[J]. Chinese Basic Science. 2011(1): 25−27.

[5] 陈 晔. 阳离子胺类捕收剂浮选异极矿氧化锌及其作用机理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2006.
CHEN Ye. The study of flotation of hemimorphite zinc oxide by using cation amine collector and mechanism[D]. Nanning: Guangxi University, 2006.

[6] EJTEMAEI M, GHARABAGHI M, IRANNAJAD M. A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2013, 2(3): 1−11.

[7] LIU Wen-gang, WEI De-zhou, WANG Ben-ying, FANG Ping, WANG Xiao-hui, CUI Bao-yu. A new collector used for flotation of oxide minerals[J]. Nonferrous Met Soc China, 2009, 19(5): 1326−1330.

[8] EJTEMAEI M, IRANNAJAD M, GHARABAGHI M. Influence of important factors on flotation of zinc oxide mineral using cationic, anionic and mixed (cationic/anionic) collectors[J]. Minerals Engineering, 2011, 24: 1402−1408.

[9] MEHDILO A, ZAREI H, IRANNAJAD M, ARJMANDFAR H. Flotation of zinc oxide ores by cationic and mixed collectors[J]. Minerals Engineering, 2012, 36: 331−334.

[10] SHI Qing, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, DENG Hong. Electrokinetic properties of smithsonite and its floatability with anionic collector[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 410: 178−183.

[11] WOLFF T. The solvent dependent fluorescence quantum yield of acridine as a probe for critical micelle concentrations[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 83(2): 658−660.

[12] ZHU Chang-hong, ZHU Yong-wei. Dispersion of micro diamond particles in electroless nickel solution[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2013(1): 57−61.

[13] 刘迎新, 秦　善, 刘　瑞, 鲁安怀. 孔道结构矿物及其晶体结构特征[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2004(6): 993−1000.
LIU Ying-xin, OIN Shan, LIU Rui, LU An-huai. Classification and framework features of tunnel structure mineral[J]. Acta Scientiarum NaturaIiu Universitatis Pekinensis, 2004, 6: 993−1000.

[14] 秦宗会, 谭　蓉. 曙红 Y 分光光度法测定阳离子表面活性剂及其机理研究[J]. 分析试验室, 2006, 25(10): 110−114.
QIN Zong- hui, TAN Rong. Spectrophotometric method for determination of cationic surfactants with eosin Y and its reaction mechanis[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(10): 110−114.

[15] 周　原, 刘新玲, 郭前进. 阳离子表面活性剂的间接原子吸收分光光度法测定[J]. 分析测试学报, 2003, 22(4): 93−95.
ZHOU Yuan, LIU Xin-ling, GUO Qian-jin. Indirect determination of cationic surfactant CTMAB by fiame atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2003, 22(4): 93−95.

[16] DING Z Y, YIN Z L, HU H P, CHEN Q Y. Dissolution kinetics of zinc silicate (hemimorphite) in ammoniacal solution[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 201−206.

[17] KIM J, KIM C, SONG P, KIM J S, LEE K M, KIM C K, SONG P S. Fluorescence probes for the phase transition in sodium dodecyl sulfate micelles near the second critical micelle concentration[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 80(1): 294−296.

[18] THOMPSON N L, LIETO A M, ALLEN N W. Recent advances in fluorescence correlation spectroscopy[J]. Current Opinion in Structural Biology, 2002, 12(5): 634−641.

[19] KOYNOV K, BUTT H. Fluorescence correlation spectroscopy in colloid and interface science[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2012, 17(6): 377−387.

[20] JIANG Hao, XU Long-hua, HU Yue-hua, WANG Dian-zuo, LI Chang-kai, MENG Wei, WANG Xing-jie. Flotation and adsorption of quaternary ammonium cationic collectors on diaspore and kaolinite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(11): 2528−2534.

[21] HOSSEINI S H, FORSSBERG E. Physicochemical studies of smithsonite flotation using mixed anionic/cationic collector[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(6): 621−624.

(编辑　何学锋)