

硅胶表面 AuCl_4^- 印迹聚乙烯亚胺的制备及识别特性研究

岳晓霞¹, 张 栋¹, 杜瑞奎², 张永奇³, 王靖雯¹, 安富强^{1*}

(1. 中北大学 理学院, 太原 030051; 2. 中北大学 材料科学与工程学院, 太原 030051;

3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 将功能高分子聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI)化学接枝在硅胶微粒表面, 形成功能接枝材料 PEI-g-SiO₂; 再以 AuCl_4^- 为模板离子, 乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)为交联剂, 将接枝在硅胶表面的 PEI 大分子链进行交联, 同时实施 AuCl_4^- 的印迹, 制备了 AuCl_4^- 印迹材料 IIP-PEI-g-SiO₂。采用静态法考察了 IIP-PEI-g-SiO₂ 对 AuCl_4^- 的吸附特性。实验结果表明, IIP-PEI-g-SiO₂ 对 AuCl_4^- 具有优良的吸附性能与较强的记忆识别能力。吸附容量可以达到 23.59 mg/g, 相对于 Cu^{2+} , 印迹材料对 AuCl_4^- 的选择性系数为 32.45。此外, IIP-PEI-g-SiO₂ 还具有优良的重复使用性能。

关键词: 冶金物理化学; 聚乙烯亚胺; 印迹; 金; 识别; 硅胶

中图分类号: O647.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)02-0001-08

Preparation of AuCl_4^- Imprinted Polyethyleneimine on Silica Gel Surface and Recognition Capability for Gold Ions

YUE Xiaoxia¹, ZHANG Dong¹, DU Ruikui², ZHANG Yongqi³, WANG Jinwen¹, AN Fuqiang^{1*}

(1. School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: A functional graft material PEI-g-SiO₂ was prepared via grafting functional polymer PEI (polyethyleneimine, PEI) onto the surface of silica gel particles. Then, PEI macromolecules grafted onto the surface of silica gel particles were crosslinked to produce ionic imprinted material IIP-PEI-g-SiO₂ by using AuCl_4^- as template ions and ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE) as the crosslinking agent. The adsorption ability of IIP-PEI-g-SiO₂ for AuCl_4^- was investigated through the static method. The experiment results showed that the ionic imprinted material IIP-PEI-g-SiO₂ displayed excellent adsorption performance and great ability of recognition memory for AuCl_4^- . The adsorption capacity could be up to 23.59 mg/g, and the relative selectivity coefficients relative to Cu^{2+} was 32.45. Furthermore, IIP-PEI-g-SiO₂ also possessed an excellent reusability.

Key words: physical chemistry in metallurgy; polyethyleneimine; imprinted; gold; identification; silicone

金是一种极其珍贵的自然资源^[1], 具有良好的延展性、导电性以及高度的化学稳定性, 广泛应用于催化、电子、医疗、通讯、航空航天、化工和珠宝等领域^[2-7]。然而金属属于微量元素, 在自然界中储

量甚微^[8-9], 加之金生产的同时又受到国内贫矿及含硫、含砷难浸金矿分布较广的事实限制, 并且金在电子垃圾等工业废品中大量流失, 因此, 研究从含金矿石及废液中回收金具有一定的实际意义和经

收稿日期: 2014-11-16

基金项目: 国家青年科学基金项目(5110423)、国际科技合作计划项目(2011DFA51980)、山西省国际科技合作计划项目(2015081043)、山西省科技攻关及青年基金项目(20130321022-02, 2013021012-3, 20140313002-4)。

第一作者: 岳晓霞, 女, 硕士研究生, 研究方向: 功能高分子材料的研究。E-mail: 18334788526@163.com

*通讯作者: 安富强, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 功能高分子材料的合成及应用研究。E-mail: anfuqiang@nuc.edu.cn

济价值^[10-20]。

在金的生产过程中,不论采用氰化提金法^[21]还是氯化法^[22]等非氰化提金法,金矿经过浸出工序之后,金最终都以 AuCl_4^- 配阴离子的形式存在^[23]。目前,微量金的分离提取方法甚多,常用的有活性炭吸附法^[24]、无机共沉淀吸附分离法、离子交换树脂吸附分离法^[25]、电解法^[26-27]、溶剂萃取^[28]、液膜分离^[29-30]、泡沫塑料^[31]、石灰混凝^[32]、反渗透^[32]、电渗析^[33]、石墨烯^[34]、螯合纤维^[35]、微生物法^[36-37]、负载石墨化炭黑、萃取色谱以及多种分离方法的联用技术(如离子交换与活性炭吸附的联用以及火试金法与 Te 沉淀法的联用)^[38-39]等等,其中吸附分离技术效率高,设备与操作简单、吸附剂可再生和反复使用,且环境污染少,在贵金属的分离中越来越受到重视^[15, 40]。

分子(离子)印迹聚合物(molecularly or ionic imprinted polymers, MIPs 或 IIPs)是一类内部拥有大量目标分子(离子)印迹空穴的功能聚合物材料,这些空穴在尺寸大小、空间结构及结合位点等方面与目标分子(离子)高度吻合,使得印迹聚合物对目标分子(离子)产生较强的记忆识别能力,从而能够选择性地吸附目标分子(离子)。以分子(离子)印迹聚合物为固体吸附剂的分子(离子)印迹固相萃取法在物质的分离、纯化与浓缩富集领域得到了较为广泛的应用。然而传统方法制备的分子印迹聚合物会对模板分子包埋的过于紧实,加之孔道深,模板分子的扩散阻力大,传质速度慢,导致模板分子很难与识别位点相结合,结合速度慢。除此之外,在粉碎研磨过程中,印迹空穴也会遭到破坏,使有效空穴数减少,大大地影响了结合和识别性能。为克服传统方法中的缺点,科研工作者们提出了不同的表面印迹方法,试图将印迹空穴置于固体颗粒表面,进而提高分子(离子)印迹的效率,加快其吸附目标分子(离子)的速率,因而在科研工作的进程中越来越受到人们的重视^[41-42]。到目前为止,还没有关于 AuCl_4^- 印迹材料的相关报道。

本研究采用本课题组^[42]建立的新型表面印迹技术,先将聚乙烯亚胺大分子接枝到硅胶微粒表面,然后以 AuCl_4^- 为模板,EGDE 为交联剂,制备 AuCl_4^- 印迹材料 IIP-PEI-g-SiO₂,并深入考察 IIP-PEI-g-SiO₂ 对 AuCl_4^- 的识别选择性能。研究结果表明, IIP-PEI-g-SiO₂ 对 AuCl_4^- 具有优异的识别选择性与良好的重复使用性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅胶(100~160 目,青岛康业鑫药用硅胶干燥剂有限公司),精制型; γ -氯丙基三甲氧基硅烷(南京永超化工有限公司),分析纯;聚乙烯亚胺(分子量为 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$,武汉强龙化学工业有限公司),化学纯;氯金酸(南京化学试剂有限公司),分析纯;浓盐酸(太原化肥厂化学试剂厂),分析纯;乙二醇二缩水甘油醚(Ethylene glycol diglycidyl ether, EGDE,江苏无锡万荣材料有限公司),分析纯;硫脲(北京化工厂),分析纯;氯化铜(天津市大茂化学试剂厂),分析纯。

雷磁-PHS-3C 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司);THZ-82 型恒温振荡箱(金坛市富华仪器有限公司);prodigy 全谱直读 ICP 发射光谱仪(美国 Leeman Labs 公司);S-4800 扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)。

1.2 印迹材料 IIP-PEI-g-SiO₂ 的制备

据文献[43]制备接枝材料 PEI-g-SiO₂。然后称取 0.5 g PEI-g-SiO₂ 于塑料瓶中,加入 500 mL 100 mg/L 的 HAuCl_4 溶液(盐酸调其 pH=3.88),在恒温(25℃)水浴锅中搅拌 2 h,使吸附达到平衡。然后加入一定体积的交联剂(EGDE),继续搅拌 2 h。反应结束后,先用 1 g/L 的硫脲反复淋洗(除去模板离子 AuCl_4^-),再用蒸馏水洗(去除硫脲),抽滤,50℃真空烘干,制得 AuCl_4^- 印迹材料 IIP-PEI-g-SiO₂。

为了证明印迹材料的选择性,在不加模板离子的条件下,采用相同条件制备了非印迹材料 NIP-PEI-g-SiO₂。

1.3 IIP-PEI/SiO₂ 对 AuCl_4^- 的吸附性能

1.3.1 吸附动力学曲线的测定

称取若干份 0.05 g 印迹材料 IIP-PEI-g-SiO₂ 于不同塑料瓶中,分别加入 100 mL 15 mg/L 的 HAuCl_4 溶液,在恒温振荡箱中振荡,不同时间分别从不同塑料瓶中用移液管移取 2 mL 上清液,用等离子发射光谱仪测定浓度。据公式(1)计算印迹材料对 AuCl_4^- 的吸附量,绘制吸附动力学曲线,确定吸附平衡时间。

$$Q = V(C_0 - C_t) / m \quad (1)$$

式中, Q 为 IIP-PEI-g-SiO₂ 对 AuCl_4^- 的吸附量,mg/g; V 为 HAuCl_4 溶液的体积, L; C_0 为 HAuCl_4 溶液的

初始浓度, mg/L ; C_t 为 t 时间 HAuCl_4 溶液的浓度, mg/L ; m 为吸附剂的质量, g 。

1.3.2 吸附选择性的考察

为了考察印迹材料的识别选择性, 配制了氯金酸与氯化铜的混和溶液(含氯金酸 15 mg/L , Cu^{2+} 100 mg/L), 用 IIP-PEI-g- SiO_2 对其进行静态吸附实验, 待吸附平衡后, 测定混合溶液中各金属离子的浓度, 据公式(2)、(3)分别计算各金属离子的分配系数 K_d 以及 IIP-PEI-g- SiO_2 对 AuCl_4^- 的选择性系数 k 。

$$K_d = Q_e / C_e \quad (2)$$

$$k = K_d(\text{AuCl}_4^-) / K_d(\text{Cu}^{2+}) \quad (3)$$

式中, Q_e 为 IIP-PEI-g- SiO_2 对 AuCl_4^- 的平衡吸附量, mg/g ; C_e 为吸附平衡时 HAuCl_4 溶液的浓度, mg/L 。

1.3.3 重复使用实验

重复使用性能是衡量吸附材料是否具有应用价值的一个非常重要的指标。本研究将每次进行吸附实验后的印迹材料用 1 g/L 的硫脲冲洗 30 min , 将

吸附在印迹材料上的 AuCl_4^- 解吸下来, 烘干后将其应用到下一次的吸附实验中, 反复使用 10 次, 以测定印迹材料的重复使用性能。

2 结果与讨论

2.1 IIP-PEI-g- SiO_2 的制备

接枝材料 PEI-g- SiO_2 表面上的 PEI 在水中经充分溶胀后, PEI 分子链上未质子化的 N 原子与 Au 原子之间形成配位作用, 同时质子化的 N 原子对 AuCl_4^- 将产生比较强的静电相互作用, 若此时加入交联剂 EGDE, EGDE 两端的环氧键会与胺基发生反应, 使相邻 2 条 PEI 大分子链产生交联, 实施 AuCl_4^- 的印迹, 最后用硫脲将 AuCl_4^- 洗去, 从而在硅胶表面的聚合物层中留下 AuCl_4^- 的空腔, 形成印迹材料 IIP-PEI-g- SiO_2 。制备流程如图 1 所示。

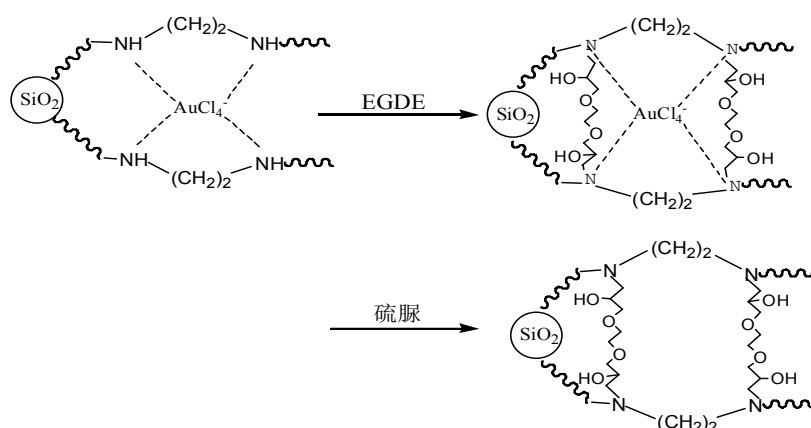


图1 IIP-PEI-g- SiO_2 的制备过程

Fig.1 Synthetic process of IIP-PEI-g- SiO_2

2.2 IIP-PEI-g- SiO_2 的表征

2.2.1 红外光谱表征

图2为 PEI-g- SiO_2 与 IIP-PEI-g- SiO_2 两种材料的红外吸收光谱。

从图2中可以看出, 在 PEI-g- SiO_2 的谱图中 1651 cm^{-1} 处胺基的 N-H 吸收峰经过交联之后, 在 IIP-PEI-g- SiO_2 谱图中明显减弱, 说明 EGDE 上的环氧键已经与胺基发生了反应, 形成了交联体系。

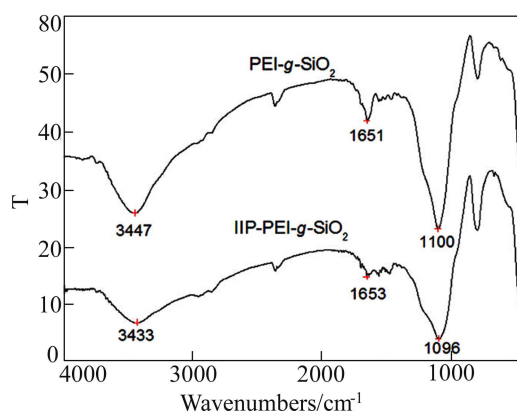


图2 红外吸收光谱

Fig.2 Infrared spectrum

2.2.2 扫描电镜表征

图 3 为印迹前后 2 种材料的扫描电镜图片。从图 3 中可以看出,在接枝印迹之后,硅胶表面变得比较光滑,这是由于聚合物层的包覆作用所致。

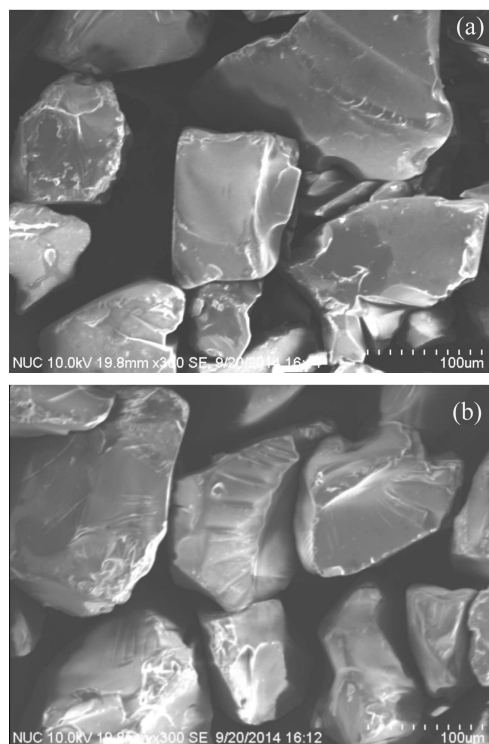


图 3 扫描电镜图片

Fig.3 SEM image

[(a). SiO_2 ; (b). IIP-PEI-g- SiO_2]

2.3 IIP-PEI-g- SiO_2 对 AuCl_4^- 的吸附性能

2.3.1 吸附动力学曲线

图 4 为实验得到的 IIP-PEI-g- SiO_2 对 AuCl_4^- 的吸附动力学曲线。

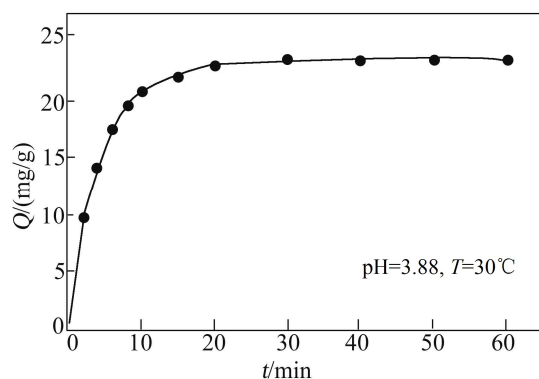


图 4 IIP-PEI-g- SiO_2 对 AuCl_4^- 的吸附动力学曲线

Fig.4 Adsorption kinetics of IIP-PEI-g- SiO_2 for AuCl_4^-

由图 4 可看出, IIP-PEI-g- SiO_2 吸附 AuCl_4^- 的速率较快, 30 min 达到平衡, 为保证吸附完全, 确定吸附时间为 1 h, 其吸附量为 23.59 mg/g。相对于其他金的吸附材料, 本研究制备的材料具有更快的吸附速度与更高的吸附容量, 比较结果列于表 1。

表 1 不同吸附剂对 Au(III) 吸附量的比较

Tab.1 Comparison of adsorption capacities of various adsorbents for Au(III)

序号	吸附剂	吸附量/(mg/g)	文献
1	Purolite A-500 resin	4.25	[40]
2	MBTSG	4.5	[45]
3	non-living <i>Cetraria islandica</i>	7.4	[48]
4	MNPs/GCNs	7.92	[29]
5	Amberlite XAD-2000	12.5	[50]
6	Modified nanometer-sized alumina	17.70	[44]
7	TF or UF Chelating Resins	17.73	[49]
8	D370 型树脂	19.73	[47]
9	NSTD	22.63	[46]
10	IIP-PEI-g- SiO_2	23.59	本文

2.3.2 吸附等温线

图 5 为在不同 pH 下, IIP-PEI-g- SiO_2 对 AuCl_4^- 的吸附等温线。

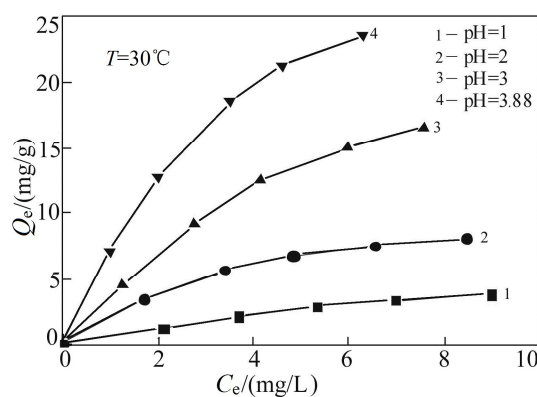


图 5 不同 pH 下 IIP-PEI-g- SiO_2 对 AuCl_4^- 的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherms of IIP-PEI-g- SiO_2 for AuCl_4^- at different pH values

由图 5 可知, 随着 pH 的增大, IIP-PEI-g- SiO_2 对 AuCl_4^- 吸附性能增强, 吸附量逐渐升高。当 pH=3.88 时, 其平衡吸附量可达到 23.59 mg/g。这

是因为, 在较低 pH 下, 溶液中含有大量的氢离子, 使得 PEI 分子链上的 N 原子质子化, 质子化的 N 可以与 AuCl_4^- 产生静电相互作用, 但此时溶液中也含有大量的氯离子(用盐酸调节 pH), 而氯离子更容易与质子化的 N 形成静电相互作用, 因此在低 pH 下吸附容量较低。随着 pH 的升高, N 原子的质子化程度减弱, 未质子化的 N 原子与 Au 之间形成的配位作用增强, 所以吸附容量逐渐上升。

图 6 为吸附容量随温度的变化曲线。

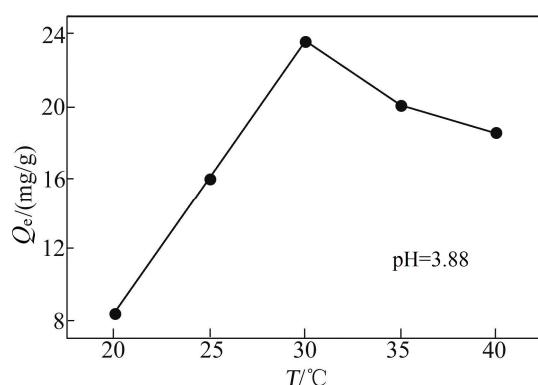


图 6 吸附容量随温度的变化曲线(pH=3.88)

Fig.6 Curve of adsorption capacity with the change of temperature (pH=3.88)

从图 6 中可以看出, 随着温度的升高, 吸附容量先升高后降低。随着温度的升高吸附容量升高这也可以证明 IIP-PEI-g-SiO₂ 对 AuCl_4^- 的吸附是化学吸附, 作用力是配位相互作用。如果温度过高, AuCl_4^- 将会发生水解, 因此吸附容量降低。

2.4 性能竞争吸附实验

印迹材料对模板离子的识别选择性是一个非常重要的参数。为了进一步验证所制备印迹材料的分离性能, 配制了氯金酸与氯化铜的混合溶液 (pH=3.88), 初始浓度分别为 15 mg/L 与 100 mg/L。采用 PEI-g-SiO₂, NIP-PEI-g-SiO₂ 以及 IIP-PEI-g-SiO₂ 分别对混合溶液进行了吸附实验, 根据结果计算出了各自的分配系数与选择性系数, 列于表 2。

表 2 分配系数与选择性系数

Tab.2 Distribution coefficient and selectivity coefficient data

参数		PEI-g-SiO ₂	NIP-PEI-g-SiO ₂	IIP-PEI-g-SiO ₂
K_d /(L/g)	AuCl ₄ ⁻	3.37	3.25	3.57
	Cu ²⁺	0.55	0.38	0.11
k		6.13	8.55	32.45

由表 2 中数据可以看出, 相对于接枝材料 PEI-g-SiO₂ 以及非印迹材料 NIP-PEI-g-SiO₂, 印迹材料 IIP-PEI-g-SiO₂ 对 AuCl_4^- 显示出优良的识别选择性, 完全可以实现含金废液中金的有效分离。

2.5 重复使用性能

图 7 为 IIP-PEI-g-SiO₂ 对 AuCl_4^- 的吸附性能随使用次数的变化曲线。

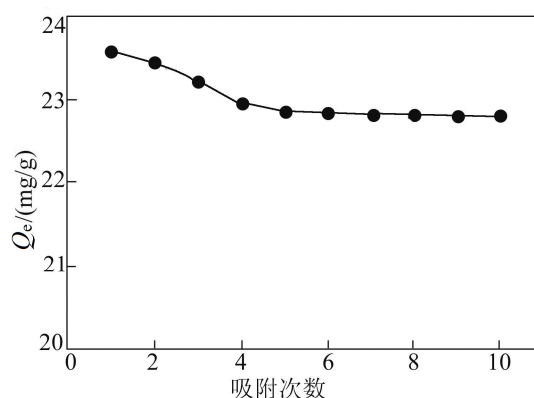


图 7 使用次数对吸附性能的影响曲线

Fig.7 Effect of the number of use on adsorption volumes

由图 7 可以看出, 随着吸附次数的增加, 印迹材料的吸附性能虽略有降低, 但不明显, 并且最后趋于稳定。这一现象在研究接枝材料的重复使用性能时常会出现, 其原因可能是在重复使用过程中, 粒度较小的材料损失所致。因为载体粒度越小, 相对接枝率就越高, 从而吸附量也越大。在随后的使用过程中, 这些粒度较小的材料可能会在过滤、干燥等过程中损失掉, 因此吸附量会出现略微下降。但当这部分材料全部失去以后, 材料的吸附量便稳定下来。图 7 结果表明印迹材料 IIP-PEI-g-SiO₂ 具有良好的可再生和重复使用性能。

3 结论

本文以 AuCl_4^- 为模板离子, 乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)为交联剂, 聚乙烯亚胺为功能聚合物, 采用表面印迹技术制备了对 AuCl_4^- 具有较强的吸附性能和优良识别选择性的印迹材料 IIP-PEI-g-SiO₂。其最大吸附容量为 23.59 mg/g。相对于 Cu^{2+} , IIP-PEI-g-SiO₂ 对 AuCl_4^- 的选择性系数为 32.45。IIP-PEI-g-SiO₂ 具有良好的重复使用性能, 使用 10 次后吸附性能依然良好, 是一种极具经济价值的固体吸附剂, 有望应用于废液中金的回收。

参考文献:

- [1] Ümit C E, Mustafa G, Ali O A. Separation of gold(III) ions by 1,8-diaminonaphthalene-formaldehyde chelating polymer[J]. Hydrometallurgy, 2013, 134: 87-95.
- [2] 黄毅, 廖九英, 袁丽斌, 等. 三聚氰胺-甲醛-硫脲树脂/SBA-15 复合材料的合成及其对水溶液中 Au(III)吸附性能的研究[J]. 湖南师范大学学报: 自然科学学报, 2013, 36(2): 56-63.
- Huang Yi, Liao Jiuying, Yuan Liping, et al. Synthesis of melamine formaldehyde thiourea/SBA 15 composite materials and the corresponding performances in adsorption of Au(III)[J]. J Hunan Norm Univ: Natur Sci, 2013, 36(2): 56-63.
- [3] Ramesh A, Hasegawa H, Sugimoto W, et al. Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(9): 3801-3809.
- [4] Ebrahimzadeh H, Tavassoli N, Amini M M, et al. Determination of very low levels of gold and palladium in wastewater and soil samples by atomic absorption after preconcentration on modified MCM-48 and MCM-41 silica[J]. Talanta, 2010, 81(4): 1183-1188.
- [5] Kunawoot J, Kittipong S, Jirasak N, et al. Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(2): 586-593.
- [6] Manju G, Birendra B A, Hidetaka K, et al. Recovery of Au(III) by using low cost adsorbent prepared from persimmon tannin extract[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(2): 556-563.
- [7] Rumi C, Takanori W, Katsutoshi I, et al. Selective adsorption of precious metals from hydrochloric acid solutions using porous carbon prepared from barley straw and rice husk[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(15): 1277-1282.
- [8] Ahamed M E H, Mbianda X Y, Mulaba-Bafubandi A F, et al. Selective extraction of gold(III) from metal chloride mixtures using ethylenediamine N-(2-(1-imidazolyl)ethyl) chitosan ion-imprinted polymer[J]. Hydrometallurgy, 2013, 140: 1-13.
- [9] Zhang Li, Li Zhenhua, Hu Zheng, et al. Solid phase extraction of gold(III) on attapulgite modified with triocarbonylhydrazide prior to its determination in environmental samples by ICP-OES[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2011, 79(5): 1234-1239.
- [10] 于化江, 张立艳, 赵梅青. 高锰酸钾改性活性炭对 Au^{3+} 的吸附性能研究[J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 2010, 34(3): 329-331.
- Yu Huajiang, Zhang Liyan, Zhao Meiqing. Adsorption of gold on modified granular activated carbon by KMnO_4 [J]. Journal of Hebei Normal University: Natural Science Edition, 2010, 34(3): 329-331.
- [11] 杨汉国, 李姗姗, 李翠芹. 硫脲浸金溶液中金的分离富集与回收[J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 2005, 34(1): 60-63.
- Yang Hanguo, Li Shanshan, Li Cuiqin. Separation, enrichment and recovery of gold in thiourea solution[J]. Journal of Guizhou University of Technology: Natural Science Edition, 2005, 34(1): 60-63.
- [12] 楼芳彪, 钱跃言, 周建浩. 新型含硫萃淋树脂吸附贵金属的研究—石油亚砷萃淋树脂吸附富集金[J]. 科技通报, 1995, 11(5): 280-284.
- Lou Fangbiao, Qian Yueyan, Zhou Jianhao. Separation and enrichment of gold with petroleum sulfoxide levestrel resin[J]. Bulletin of Science and Technology, 1995, 11(5): 280-284.
- [13] Qu Rongjun, Sun Changmei, Wang Minghua, et al. Adsorption of Au(III) from aqueous solution using cottonfiber/chitosan composite adsorbents[J]. Hydrometallurgy, 2009, 100(1): 65-71.
- [14] Sun Changmei, Zhang Guanghua, Wang Chunhua, et al. A resin with high adsorption selectivity for Au (III): Preparation, characterization and adsorption properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2): 713-720.
- [15] Yin Ping, Xu Qiang, Qu Rongjun, et al. Adsorption of transition metal ions from aqueous solutions onto a novel silica gel matrix inorganic-organic composite material[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1): 710-716.
- [16] Liu Peng, Liu Guangfeng, Chen Dalin, et al. Adsorption properties of Ag(I), Au(III), Pd(II) and Pt(IV) ions on commercial 717 anion-exchange resin[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2009, 19(6): 1509-1513.
- [17] Li Xiang, Zhang Chengcheng, Zhao Rui, et al. Efficient adsorption of gold ions from aqueous systems with thioamide-group chelating nanofiber membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229: 420-428.
- [18] Birendra B A, Manju G, Shafiq A, et al. Kraft mill lignin-A potential source of bio-adsorbents for gold recovery from acidic chloride solution[J]. Chemical

- Engineering Journal, 2013, 231: 190-197.
- [19] Mahani A Z A, Aishah A J, Sugeng T, et al. Recovery of gold(III) from an aqueous solution onto adurio zibethinushusk[J]. Biochemical Engineering Journal, 2011, 54(2): 124-131.
- [20] 宋颖韬, 党明岩, 张晓磊. 交联壳聚糖树脂对 Au(III) 的等温吸附特性和吸附动力学[J]. 化学与黏合, 2014, 36(4): 233-239.
- Song Yingtao, Dang Mingyan, Zhang Xiaolei. Isothermal adsorption properties and adsorption kinetics of a crosslinked chitosan on Au(III)[J]. Chemistry and Adhesion, 2014, 36(4): 233-239.
- [21] 陆大钧, 白光辉. 活性炭从硫脲溶液中吸附金的动力学研究[J]. 西安冶金建筑学院学报, 1991, 23(2): 129-136.
- Lu Dajun, Bai Guanghui. A study on the adsorption kinetics of gold from thiourea solutions by activated carbon[J]. J Xi'an Inst Metall & Cons Eng, 1991, 23(2): 129-136.
- [22] 朱萍, 古国榜. 从酸性硫脲浸金溶液中回收金的方法[J]. 黄金, 2001, 21(11): 28-32.
- Zhu Ping, Gu Guobang. Recovery of gold from acidic thiourea leaching solution of gold[J]. Gold, 2001, 21(11): 28-32.
- [23] 柯家骏, 戚道铎, 陈淑民. C410 哌啶树脂吸附和解吸金的性能研究[J]. 黄金, 1991, 12(10): 37-41.
- Ke Jiajun, Qi Daoduo, Chen Shumin. Study on the properties of adsorption and desorption of gold with C410 piperidine resin[J]. Gold, 1991, 12(10): 37-41.
- [24] 覃汉清. 活性炭静态吸附-火焰原子吸收法测定矿石中的金[J]. 广东化工, 2014, 41(14): 207-212.
- Qin Hanqing. Determination of gold in ore by flame atomic absorption spectrometry after activated carbon static adsorption[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(14): 207-212.
- [25] 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 Yueguang, Chen Weiliang. Comments on technical progress of separation and concentration for precious metals elemental analysis[J]. Precious Metals, 2012, 33(4): 71-74.
- [26] 王琪, 徐元萍, 倪晋, 等. 戊二醛交联硫代氨基脲树脂吸附金性能的研究[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 24-27.
- Wang Qi, Xu Yuanping, Ni Jin, et al. Application of chelating resin of glutaraldehyde crossing thiosemicarbazide[J]. Precious Metals, 2013, 34(3): 24-27.
- [27] 莫建军, 施林妹, 熊春华. D301R 树脂吸附金(III)的实验[J]. 矿物学报, 2006, 26(3): 272-276.
- Mo Jianjun, Shi Linmei, Xiong Chunhua. Studies on sorption of D301R resin for Au(III)[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2006, 26(3): 272-276.
- [28] 周雅静, 周扬, 刘月英, 等. D320 树脂对 Au(III) 的吸附性能研究[J]. 贵金属, 2008, 29(4): 25-29.
- Zhou Yajing, Zhou Yang, Liu Yueying, et al. Adsorption of Au(III) by D320 macroporous resin[J]. Precious Metals, 2008, 29(4): 25-29.
- [29] Wang Lei, Tian Chungui, Mu Guang, et al. Magnetic nanoparticles/graphitic carbon nanostructures composites: Excellent magnetic separable adsorbents for precious metals from aqueous solutions[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(3): 646-654.
- [30] Zheng Huajun, Hu Denghong, Zhang Lei, et al. Thiol functionalized mesoporous silicas for selective adsorption of precious metals[J]. Minerals Engineering, 2012, 35: 20-26.
- [31] 陈冰, 刁银军, 肖珊美. 泡沫塑料吸附原子吸收光谱法测定矿石中金的含量[J]. 广东化工, 2012, 39(6): 222-223.
- Chen Bing, Diao Yinjun, Xiao Shanmei. Determination of gold content in ore by atomic absorption spectrometric after foam plastic adsorption[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(6): 222-223.
- [32] Mamba B B, Dlamini N P, Nyembe D W, et al. Metal adsorption capabilities of clinoptilolite and selected strains of bacteria from mine water[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2009, 34(13/16): 830-840.
- [33] Tian Yuan, Yin Ping, Qu Rongjun, et al. Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption using a novel hybrid material silica gel chemically modified by triethylenetetraminomethylene-phosphonic acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(2): 573-579.
- [34] 朱颖, 王永欣. 石墨烯上吸附金原子团的电子结构性能研究[J]. 中国科学, 2014, 44(3): 305-310.
- Zhu Ying, Wang Yongxin. Adsorption of Au_n clusters and the electronic properties of graphene[J]. Science China, 2014, 44(3): 305-310.
- [35] 姚占海, 饶蕾, 谢文兵, 等. 含羧基的聚乙烯醇胺螯合纤维的合成及对金的吸附[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(5): 38-41.
- Yao Zhanhai, Rao Lei, Xie Wenbing, et al. Synthesis of

- polyvinyl alcohol anidoxime chelate fiber containing carboxyl groups and its adsorption for gold[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1998, 14(5): 38-41.
- [36] 张景荣, 陆建军, 杨帆. 细菌富集金的实验及其地球化学意义[J]. *地质论评*, 1996, 42(5): 434-438.
- Zhang Jingrong, Lu Jianjun, Yang Fan. Simulation experiments on enrichment of gold by bacteria and their geochemical significance[J]. *Geological Review*, 1996, 42(5): 434-438.
- [37] 唐莉, 李家熙. 藻吸附金属离子的研究-斜生栅藻富集金[J]. *岩矿测试*, 1994, 13(3): 161-168.
- Tang Li, Li Jiaxi. Studies on the accumulation of metal ions by algae-uptake of gold(III) with *scenedesmus obliquus*[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1994, 13(3): 161-168.
- [38] 刘静, 余振宝, 汲鹏, 等. 贵金属分析用分离富集方法进展[J]. *贵金属*, 2010, 31(2): 74-78.
- Liu Jing, She Zhenbao, Ji Peng, et al. New advance about separation and concentration of precious metals[J]. *Precious Metals*, 2010, 31(2): 74-78.
- [39] Ji Yulan, Gao Hong, Sun Jinsheng, et al. Experimental probation on the binding kinetics and thermodynamics of Au(III) onto *bacillus subtilis*[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(1): 122-128.
- [40] Nghiem V N, Jinki J, Manis K J, et al. Comparative studies on the adsorption of Au(III) from waste rinse water of semiconductor industry using various resins[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105(1): 161-167.
- [41] 安富强, 李延斌, 高保娇, 等. 铁(II)离子印迹聚合物对稀土中铁的识别性能研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(9): 1272-1276.
- An Fuqiang, Li Yanbin, Gao Baojiao, et al. Recognizing properties of ionic imprinted polymer towards Fe(II) in rare earth[J]. *Functional Materials*, 2013, 44(9): 1272-1276.
- [42] 安富强, 高保娇, 李刚. 硅胶表面铜(II)离子印迹聚乙烯亚胺的制备及结合特性研究[J]. *高分子学报*, 2007(4): 366-373.
- An Fuqiang, Gao Baojiao, Li Gang. Studies on preparation of ion-imprinted polyethyleneimine on silica gel particles and binding properties for metal ions[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2007(4): 366-373.
- [43] 安富强, 高保娇, 刘青. PEI/SiO₂ 复合材料对 Zn²⁺、Cd²⁺ 的螯合吸附性能研究[J]. *化学通报*, 2006(3): 201-206.
- An Fuqiang, Gao Baojiao, Liu Qing. Studies on chelating adsorption properties of PEI/SiO₂ composite material for Zn²⁺ and Cd²⁺ ions[J]. *Chemistry*, 2006, 69(3): 201-205.
- [44] Hang Chaozhang, Hu Bin, Jiang Zucheng, et al. Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples using a modified nanometer-sized alumina packed micro-column by flow injection combined with ICP-OES[J]. *Talanta*, 2007, 71(3): 1239-1245.
- [45] Pu Qiaosheng, Su Zhixing, Hu Zhide, et al. 2-mercapto-benzothiazole-bonded silica gel as selective adsorbent for preconcentration of gold, platinum and palladium prior to their simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination[J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1998, 13(4): 249-253.
- [46] Qing, Y C, Hang, Y P, Wanjaul R, et al. Adsorption behavior of noble metal ions (Au, Ag, Pd) on nanometer-size titanium dioxide with ICP-AES[J]. *Analytical Sciences*, 2003, 19: 1417-1420.
- [47] 韩春国, 高玉, 王静. D370 型树脂在氰化浸出提金工艺中的应用[J]. *黄金*, 2012, 33(9): 45-47.
- Han Chunguo, Gao Yu, Wang Jing. Application of D370 type resin in gold extraction process by cyanide leaching[J]. *Gold*, 2012, 33(9): 45-47.
- [48] Canan E D, Kadir T, Goksel A, et al. Biosorption of Au(III) and Cu(II) from aqueous solution by a non-living *cetraria islandica* [J]. *Ach Annuli di Canada*, 2006, 96(3/4): 229-236.
- [49] Elif E, Mustafa G. Separation of gold(III) ions from copper(II) and zinc(II) ions using thiourea-formaldehyde or urea-formaldehyde chelating resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111(6): 2798-2805.
- [50] Senturk H B, Gundogdu A, Bulut V N, et al. Separation and enrichment of gold (III) from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric determination[J]. *Journal of hazardous materials*, 2007, 149(2): 317-323.