

偕胺肟化 D301 树脂的制备及其对镓的吸附性能研究

高文华¹, 张于天², 高 丰¹, 高艺殊¹, 张 洁¹, 安富强^{1*}

(1. 中北大学理学院, 山西 太原 030051; 2. 山西铁居环保科技有限公司, 山西 太原 030051)

摘要:为提高 D301 树脂对镓的吸附性能,在 D301 树脂表面接枝丙烯腈单体并对其进行偕胺肟转化制得功能材料 D301-g-PAO。探讨了制备条件对接枝率的影响,并研究了 D301-g-PAO 对 Ga(Ⅲ) 的吸附性能。结果表明,在 45℃、丙烯腈用量为 16 mL、过硫酸铵单体质量分数为 2%、反应 16 h 时,接枝率达到最大为 19.77%,D301-g-PAO 对镓的吸附量为 383.3 mg/g。

关键词:镓;D301 树脂;吸附;偕胺肟;丙烯腈

中图分类号:TQ031

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)12-0136-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.12.027

Preparation of amidoxime converted D301 resin and its adsorption performance for gallium

GAO Wen-hua¹, ZHANG Yu-tian², GAO Feng¹, GAO Yi-shu¹, ZHANG Jie¹, AN Fu-qiang^{1*}

(1.School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2.Shanxi Eco-Space Co., Ltd., Taiyuan 030051, China)

Abstract:In order to improve the adsorption performance of D301 resin to gallium, acrylonitrile monomer is grafted onto the surface of D301 resin and converted by amidoxime to prepare functional material D301-g-PAO. The influence of preparation conditions on the grafting rate is discussed, and the adsorption performance of D301-g-PAO to Ga(Ⅲ) is also studied. It is shown that the grafting rate can reach the maximum value 19.77%, and the adsorption capacity of D301-g-PAO to Ga(Ⅲ) can reach 383.3 mg·g⁻¹ when the reaction lasts for 16 h, reaction temperature is at 45℃, the dosage of acrylonitrile is 16 mL, and the mass fraction of ammonium persulfate is 2%.

Key words:gallium; D301 resin; adsorption; amidoxime; acrylonitrile

镓是一种稀散金属,在自然条件下无法形成自己的矿物,以伴生的形式赋存于其他矿物之中^[1-3]。由于其独特的理化性质,金属镓及其化合物在新能源、电子通讯、催化反应、医学等诸多领域扮演了重要角色^[4-7],目前 90% 的镓元素均从氧化铝拜耳母液中提取,提取镓的方法主要包括沉淀法、电化学方法、溶剂萃取法和树脂吸附法^[8-11]。树脂吸附法具有成本低、工艺简单、对溶液中镓的浓度要求较低、对主流工艺流程无影响、回收率高等优点,大量应用于工业生产^[12]。

偕胺肟螯合材料中的偕胺肟基是在同一个碳原子上包含 1 个肟基(=N—OH)和 1 个氨基(—NH₂),在碱性条件下,肟基的羟基中的 H 会被释放,从而对金属离子产生高亲和力,而在酸性溶液中,氨基被质子化为—NH₃⁺,具有与金属络合阴离子配位的能

力^[13],因此,偕胺肟螯合材料在水溶液中能够与大多数金属离子形成强配合物,在不同金属的吸附分离方面具有较大发展前景^[14-15]。笔者首先将功能单体丙烯腈接枝聚合到 D301 树脂表面,然后用盐酸羟胺对其进行改性,制得偕胺肟吸附材料 D301-g-PAO,并探究了 D301-g-PAO 对镓离子的吸附性能。

1 实验试剂与仪器

1.1 材料与试剂

丙烯腈、碳酸钠、盐酸羟胺、氯化镓、过硫酸铵(APS)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),均为分析纯;D301 大孔弱碱性树脂。

1.2 实验设备与分析仪器

THZ-82 型恒温振荡箱;PHS-3C 型 pH 计;等

收稿日期:2021-01-27;修回日期:2021-09-30

基金项目:中央引导地方项目(YDZX20201400001975)

作者简介:高文华(1997-),女,硕士研究生,研究方向为功能高分子化学,2281602484@qq.com;安富强(1979-),男,博士,教授,研究方向为功能高分子材料及分子印迹聚合物合成,通讯联系人,20010845@nuc.edu.cn。

离子发射光谱仪(ICP);FT-IR-8400S 傅里叶红外光谱仪(SHIMADZU)。

2 实验方法

2.1 D301-g-PAO 树脂的制备与表征

取适量 D301 树脂于 25℃ 恒温水浴条件下水洗并搅拌 5 h, 后于真空干燥箱中烘干, 取 1 g 烘干 D301 树脂与 100 mL DMF 加入到带有搅拌装置的四口烧瓶中, 溶胀 24 h, 加入一定量丙烯腈单体, 通入氮气 30 min, 排尽体系内的空气。待升温至一定温度后加入一定量过硫酸铵引发剂, 在该温度下进行反应, 反应结束后, 冷却, 抽滤并用蒸馏水与 DMF 反复冲洗树脂并烘干制得 D301-g-PAN。

在四口烧瓶中加入 1.0 mol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液 20 mL 与 1.0 mol/L Na_2CO_3 溶液 10 mL 混匀, 加入 1 g D301-g-PAN 树脂, 通入氮气, 加热至反应温度 (70℃), 在该温度下不断搅拌进行偕胺肟转化, 反应 5 h。反应结束, 过滤得到产物, 用蒸馏水多次洗涤至洗涤液呈中性, 真空下烘干得到吸附材料 D301-g-PAO。

利用红外光谱仪对 D301、D301-g-PAN 与 D301-g-PAO 进行表征。

2.2 D301-g-PAO 对镓离子的吸附性能

将 0.01 g D301-g-PAO 放入塑料瓶中, 加入 200 mL 含 $\text{Ga}(\text{III})$ 质量浓度为 30 mg/L 的镓溶液 ($\text{pH}=10$)。在恒温震荡条件下进行吸附, 用 ICP 测定不同时间的 $\text{Ga}(\text{III})$ 浓度, 计算吸附容量 $Q(\text{mg/g})$:

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

式中: V 为镓溶液的体积, L; C_0 、 C_t 分别为镓溶液初始质量浓度和 t 时刻的质量浓度, mg/L; m 为吸附剂的质量, g。

2.3 重复使用性能研究

用 0.5 mol/L 的盐酸溶液将饱和和吸附 $\text{Ga}(\text{III})$ 的 D301-g-PAO 进行解吸, 用蒸馏水洗至溶液呈中性, 真空下烘干, 进行吸附-解吸循环实验。

3 结果与讨论

3.1 合成路线

以过硫酸铵为引发剂与 D301 树脂构成氧化还原引发体系, 生成的碳自由基引发单体在树脂表面^[16], 制得接枝材料 D301-g-PAN。在碱性条件下, 与羟胺反应将腈基转化成偕胺肟官能团, 制得含有偕胺肟官能团的螯合树脂^[14], 合成路线如图 1 所示。

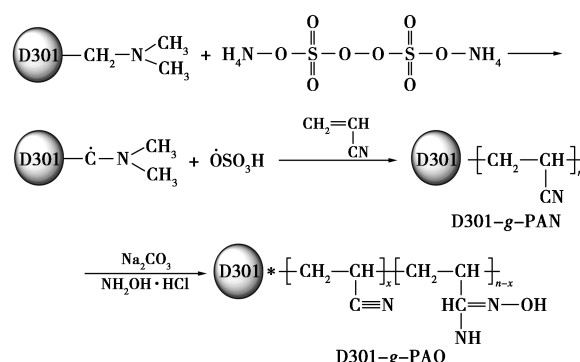
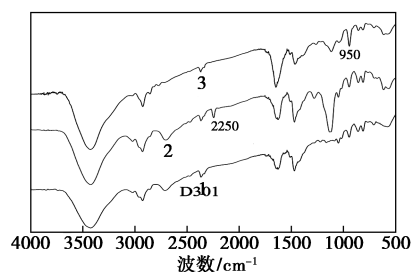


图 1 D301-g-PAO 的制备过程

3.2 表征

D301、D301-g-PAN、D301-g-PAO 的红外光谱图如图 2 所示。



1—D301; 2—D301-g-PAN; 3—D301-g-PAO

图 2 红外光谱图

由图 2 可以看出, D301-g-PAN 于 2 250 cm^{-1} 处出现腈基的伸缩振动峰, 表明 PAN 接枝到树脂表面。D301-g-PAO 在 950 cm^{-1} 处出现偕胺肟基团中 N—O 键的伸缩振动吸收, 且于 2 250 cm^{-1} 处的腈基伸缩振动峰消失^[17]。说明成功制得了 D301-g-PAO 吸附材料。

3.3 制备条件对接枝率的影响

3.3.1 反应时间对接枝率的影响

制备过程中接枝率随反应时间的变化曲线如图 3 所示。

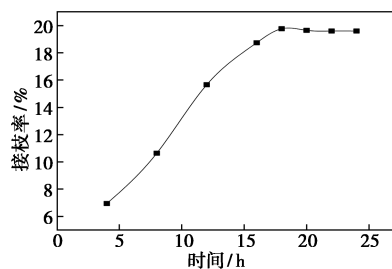


图 3 反应时间对接枝率的影响

由图 3 可知, 接枝率随着反应时间的增加逐渐增大, 16 h 以后接枝率基本保持不变, 这是因为接枝后的 D301 表面聚集了大量的大分子聚合物, 相互重叠, 使单体向活性位点转移受阻^[16], 导致接枝

率不再升高,接枝 16 h 后接枝率基本持平。

3.3.2 反应温度对接枝率的影响

制备过程中接枝率随反应温度的变化曲线如图 4 所示。

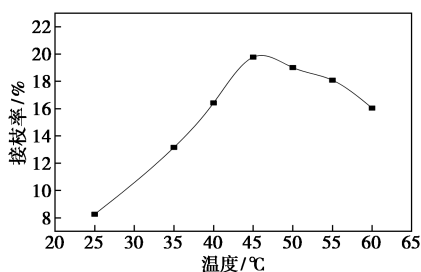


图 4 反应温度对接枝率的影响

由图 4 中可以看出,随着反应温度的升高接枝率逐渐增大,达到最大接枝率时温度为 45°C,当温度超过 45°C 时,溶液中引发剂快速分解,短时间产生大量自由基,易形成低分子质量均聚物,附着在 D301 表面^[16],使接枝率降低。

3.3.3 引发剂质量分数对接枝率的影响

制备过程中接枝率随引发剂质量分数的变化曲线如图 5 所示。

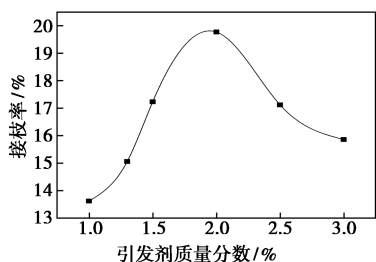


图 5 引发剂质量分数对接枝率的影响

由图 5 可知,接枝率随着引发剂质量分数的增加而增大,当接枝率达到最大时引发剂质量为单体质量的 2%;当引发剂质量分数超过 2% 时,引发速率过快,树脂表面产生过量的自由基,导致聚合加速,产生大量低分子质量均聚物^[16],使接枝率降低。

3.3.4 单体用量对接枝率的影响

制备过程中接枝率随单体用量的变化曲线如图 6 所示。

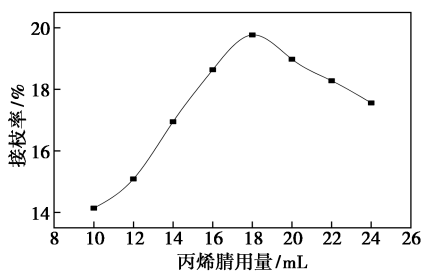


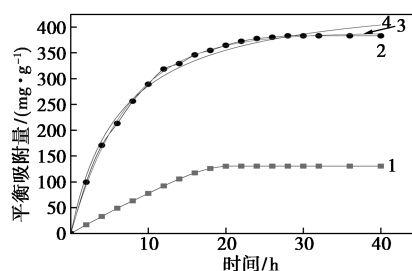
图 6 单体用量对接枝率的影响

由图 6 可知,接枝率随着单体用量的增加而增加,当接枝率达到最大时单体用量为 16 mL;当单体用量超过 16 mL 时,过量的单体在反应时聚合速率过快,在 D301 树脂表面产生聚合物阻断层,增加了链终止的几率^[16],使接枝率下降。

3.4 D301-g-PAO 对氯化镓的吸附性能

3.4.1 吸附动力学曲线

D301-g-PAO 对 Ga(Ⅲ) 的吸附动力学曲线如图 7 所示。



1—D301;2—D301-g-PAO;3—准一级;4—准二级

图 7 D301 和 D301-g-PAO 对 Ga(Ⅲ) 的吸附动力学曲线

由图 7 可知,D301-g-PAO 对 Ga(Ⅲ) 的吸附在 26 h 基本达到吸附平衡,吸附量相较于 D301 有了很大的提升。相比其他吸附剂表现出较好的吸附性能,如表 1 所示。这是因为 D301-g-PAO 含有脲基官能团,与镓螯合配位,从而使吸附量大大提升,D301-g-PAO 的吸附量达到了 383.3 mg/g。

表 1 不同吸附剂对 Ga(Ⅲ) 的吸附量

吸附剂	$Q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	文献
HBAAS	61.70	[18]
TBP/SiO ₂ -P	22.01	[19]
CNT-GT	170.80	[20]
LSC700	29.24	[21]
3-IDA-EPI-OCS	139.56	[22]
D301-g-PAO	383.30	本研究

为了研究 D301-g-PAO 对 Ga(Ⅲ) 的吸附机理,用 Lagergren-first-order[见式(2)] 和 Pseudo-second-order[见式(3)] 动力学模型对实验数据进行拟合^[23],结果如表 2 所示。

$$\ln(Q_m - Q_t) = \ln Q_m - k_1 t \quad (2)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_m^2) + t/Q_m \quad (3)$$

式中: Q_t 为 t (h) 时刻的吸附容量,mg/g; Q_m 为最大吸附容量,mg/g; k_1 (h⁻¹) 和 k_2 (g·h/mg) 为吸附速率常数。

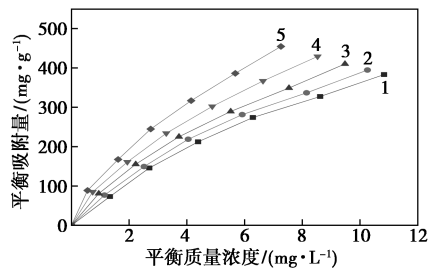
表 2 动力学方程拟合结果

模型	速率常数	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
Lagergren-first-order	0.13	388.43	0.9971
Pseudo-second-order	0.16	468.49	0.9895

从表 2 中可以看出, Lagergren-first-order 模型的相关性更高,说明实际吸附过程可以用准一级动力学模型进行描述,决定镓(Ⅲ)吸附量大小的主要因素为溶液中 Ga(Ⅲ)的初始浓度。

3.4.2 吸附等温线

不同温度下 D301-g-PAO 对 Ga(Ⅲ)的吸附等温线如图 8 所示。



1—25°C ; 2—30°C ; 3—35°C ; 4—40°C ; 5—45°C

图 8 不同温度下 D301-g-PAO 对 Ga(Ⅲ)的吸附等温线

由图 8 可知, D301-g-PAO 对 Ga(Ⅲ)的吸附量随温度的升高而不断增大,为了进一步研究其吸附行为,吸附结果用 Langmuir 等温方程[见式(4)]、Freundlich 等温方程[见式(5)]进行拟合^[23],拟合结果如表 3 所示。

$$C_e/Q_e = C_e/Q_0 + 1/(K_L + Q_0) \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln k + (1/n) \ln C_e \quad (5)$$

式中: Q_0 为最大吸附量, mg/g; Q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_e 为平衡质量浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg; k 和 n 是与吸附性能有关的 Freundlich 常数。

表 3 等温模型拟合参数及结果

模型	Langmuir			Freundlich		
	Q_0	K_L	R^2	n	k	R^2
	1338.68	0.036	0.9990	1.22	54.79	0.9969

从表 3 可以看出, Langmuir 模型相关性更接近于 1,说明 D301-g-PAO 对 Ga(Ⅲ)的吸附为 Langmuir 型单分子层吸附。

3.4.3 重复使用性能

D301-g-PAO 吸附-解吸循环曲线情况如表 4 所示。

表 4 D301-g-PAO 的吸附-解吸循环结果

吸附循环次数	1	2	3	4
平衡吸附量/(mg·g ⁻¹)	385.6	359.4	339.6	324.2
吸附循环次数	5	6	7	8
平衡吸附量/(mg·g ⁻¹)	322	321	320	320

吸附饱和的 D301-g-PAO 用盐酸溶液解吸,使之尽可能恢复原来的组成和性能。由表 4 可以看出,吸附-解吸循环进行多次, D301-g-PAO 饱和吸附量不再下降,保持在 335 mg/g,效果良好。

4 结论

通过接枝聚合反应制备了接枝树脂 D301-g-PAN,其最佳制备条件为:温度为 45°C、单体用量为 16 mL、APS 质量为单体质量的 2%、反应时间为 16 h,此时,接枝率最高为 19.77%。对 D301-g-PAN 偕胺肟化得到 D301-g-PAO,该材料对 Ga(Ⅲ)具有较高的吸附量,在 298K 时,吸附量达到 383.3 mg/g,与 Langmuir 模型相符。

参考文献

- [1] Zhao Z, Yang Y X, Xiao Y P, et al. Recovery of gallium from bayer liquor: A review [J]. Hydrometallurgy, 2012, 125-126 (8): 115-124.
- [2] 赵汀, 秦鹏珍, 王安建, 等. 镓矿资源需求趋势分析与中国镓产业发展思考 [J]. 地球学报, 2017(1): 77-84.
- [3] Lu F, Xiao T, Lin J, et al. Resources and extraction of gallium: A review [J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 105-115.
- [4] 刘延红, 郭昭华, 池君洲, 等. 镓在新能源领域的应用 [J]. 有色金属工程, 2014, 23(6): 78-80.
- [5] Ringering K, Kouhail Y, Yecheval Y, et al. Mobility and retention of indium and gallium in saturated porous media [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 363: 394-400.
- [6] Goldsmith C R. Aluminum and gallium complexes as homogeneous catalysts for reduction/oxidation reactions [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 377: 209-224.
- [7] Qi J, Cao W, Qian K, et al. Structure-activity relationships of 2-quinolinecarboxaldehyde thiosemicarbazone gallium(Ⅲ) complexes with potent and selective anticancer activity [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2019, 191: 174-182.
- [8] Liu Y H, Guo Z H, Chi J Z, et al. Research and the latest development of gallium recovery process and technology [J]. Rare Metals & Cemented Carbides, 2016(1): 1-8.
- [9] Li K K, Zhang Y F, Cao S T, et al. Current efficiency of Ga electro-deposition under different anions concentrations [J]. Rare Metals, 2018(4): 349-355.
- [10] Wang J, Bao Y, Ma R, et al. Gallium recovery from aluminum smelting slag via a novel combined process of bioleaching and chemical methods [J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 140-145.
- [11] 高亚光. 偕胺肟螯合树脂吸附回收碱性溶液中镓的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2017.

(下转第 145 页)

- maximization of CO₂ bio-fixation by microalgae in a photobioreactor [J]. *Bioprocess & Biosystems Engineering*, 2014, 37(1): 83-97.
- [5] Keffer J E, Kleinheinz G T. Use of *Chlorella vulgaris* for CO₂ mitigation in a photobioreactor [J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2002, 29(5): 275-280.
- [6] 厉雄峰, 李清毅, 胡达清, 等. 微藻生物固碳法在煤电碳减排应用的研究进展 [J]. *化工进展*, 2016, 35(s2): 347-351.
- [7] 杨忠华, 杨改, 李方芳, 等. 利用微藻固定 CO₂ 实现碳减排的研究进展 [J]. *生物加工过程*, 2011, 09(1): 66-75.
- [8] 罗智展, 舒璇, 许瑾, 等. 利用微藻处理污水的研究进展 [J]. *水处理技术*, 2019, 45(10): 17-23, 39.
- [9] Kurano N, Ikemoto H, Miyashita H, et al. Fixation and utilization of carbon dioxide by microalgal photosynthesis [J]. *Energy Conversion & Management*, 1995, 36(6): 689-692.
- [10] Yoshihara K I, Nagase H, Eguchi K, et al. Biological elimination of nitric oxide and carbon dioxide from flue gas by marine microalga NOA-113 cultivated in a long tubular photobioreactor [J]. *Journal of Fermentation & Bioengineering*, 1996, 82(4): 351-354.
- [11] Matsumoto H, Shioji N, Hamasaki A, et al. Carbon dioxide fixation by microalgae photosynthesis using actual flue gas discharged from a boiler [J]. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 1995, 51-52(1): 681-692.
- [12] Morais M G D, Costa J A V. Carbon dioxide fixation by *Chlorella kessleri*, *C. vulgaris*, *Scenedesmus obliquus*, and *Spirulina*, sp. cultivated in flasks and vertical tubular photobioreactors [J]. *Biotechnology Letters*, 2007, 29(9): 1349-1352.
- [13] 郭祯, 陈兆安, 陆洪斌, 等. CO₂ 对亚心形扁藻生长及光合放氧的影响 [J]. *西安交通大学学报*, 2008, 42(6): 779-783.
- [14] 刘玉环, 阮榕生, 孔庆学, 等. 利用市政废水和火电厂烟道气大规模培养高油微藻 [J]. *生物加工过程*, 2008, 6(3): 29-33.
- [15] 王霞, 张涛, 童丹. 钝顶螺旋藻固定二氧化碳效率的研究 [J]. *湖北工业大学学报*, 2015, (5): 12-15.
- [16] Hanagata N, Takeuchi T, Fukuyu Y, et al. Tolerance of microalgae to high CO₂, and high temperature [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3345-3348.
- [17] 王倩雅, 罗舒怀, 张莹, 等. 不同初始氮浓度下尖状栅藻同化硝态氮和 CO₂ 的研究 [J]. *植物科学学报*, 2017, 35(4): 583-591.
- [18] Ding G T, Yaakob Z, Takriff M S, et al. Biomass production and nutrients removal by a newly-isolated microalgal strain *Chlamydomonas* sp in palm oil mill effluent (POME) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(8): 4888-4895.
- [19] Vermaas W F J. *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology* [M] // *Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology*, 2004.
- [20] 李静雅. 普通小球藻无污染培养、氧胁迫缓解及油脂积累的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2019.
- [21] 刘平怀, 郝宗娣, 杨勋, 等. 不同氮源对 2 种微藻生长及总脂含量的影响 [J]. *生态环境学报*, 2012, 21(8): 1429-1433.
- [22] 胡章喜, 徐宁, 段舜山. 不同氮源对 4 种海洋微藻生长的影响 [J]. *生态环境学报*, 2010, 19(10): 2452-2457.
- [23] 潘禹, 王华生, 刘祖文, 等. 微藻废水生物处理技术研究进展 [J]. *应用生态学报*, 2019, 30(7): 2490-2500.
- [24] 王顺昌, 王陶, 赵世光, 等. 不同氮源对蛋白核小球藻生长、色素和中性脂肪积累的影响 [J]. *激光生物学报*, 2008, 17(2): 197-201.
- [25] 王辉霞. 富油斜生栅藻固定 CO₂ 的试验研究 [D]. 青岛: 青岛理工大学, 2010.
- [26] 王珂. 不同光强和氮源条件下类波氏真眼点藻的生长、油脂积累和尿素代谢规律研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2014.
- [27] 常婷, 许智慧, 程鹏飞, 等. 不同氨氮浓度对 4 株常见藻株生长及酶活性的影响 [J]. *环境科学*, 2019, 40(8): 3642-3649.
- [28] Dai G Z, Qiu B S, Forchhammer K. Ammonium tolerance in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. strain PCC 6803 and the role of the *psbA* multigene family [J]. *Plant Cell & Environment*, 2014, 37(4): 840-851.
- [29] 孟鸽, 黄罗冬, 高保燕, 等. 氮源类型和水平对 3 株球状绿藻生长、油脂和花生四烯酸积累的影响 [J]. *微生物学通报*, 2018, 45(12): 2624-2638. ■
- [12] 苏玉芹, 刘晓玲, 张佐光. 大孔偕胺脒树脂的合成及其对镓的吸附性能 [J]. *过程工程学报*, 2010, 10(5): 893-898.
- [13] Long H M, Zhao Z, Chai Y Q, et al. Binding mechanism of the amidoxime functional group on chelating resins toward gallium (III) in bayer liquor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(33): 8025-8030.
- [14] 邓茂盛, 黄英, 冯志军, 等. 偕胺脒螯合材料合成与应用研究进展 [J]. *材料导报*, 2015, 29(23): 36-46.
- [15] Xiong J, Xu Y S, Huang W. Amidoxime group chelating adsorption and separation materials research [J]. *Materials Review*, 2006, 20(7): 102-108.
- [16] 李敏. 选择性识别 AuCl₄⁻ 吸附材料的制备及其性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2018.
- [17] 苏玉芹, 刘晓玲, 张佐光. 大孔偕胺脒树脂的合成及其对镓的吸附性能 [J]. *过程工程学报*, 2010, 10(5): 893-898.
- [18] Mohamed M Hassanien, Wael I Mortada, Ibrahim M Kenawy, et al. Solid phase extraction and preconcentration of trace gallium, indium, and thallium using new modified amino silica [J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(2): 288-299.
- [19] Meng J J, He C L, Zhou J, et al. Recovery of gallium by silica-based polymer TBP/SiO₂-P obtained from hydrochloric acid solution [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(4): 1-10.
- [20] Xiong Y, Cui X X, Zhang M M, et al. Microwave hydrothermal synthesis of gallotannin/carbon nanotube composites for the recovery of gallium ion [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510: 1-10.
- [21] Zhao Z, Li X H, Chai Y Q, et al. Adsorption performances and mechanisms of amidoxime resin toward gallium (III) and vanadium (V) from bayer liquor [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(1): 53-59.
- [22] Zhang Y Y, Zhu L, Wang Y, et al. Preparation of a biomass adsorbent for gallium (III) based on corn stalk modified by iminodiacetic acid [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 91: 291-298.
- [23] 薛小艳, 李鹤飞, 安富强. 氨基硫脲功能化 D301 树脂的制备及其对 AuCl₄⁻ 的吸附与选择性研究 [J]. *应用化工*, 2018, 47(9): 1821-1825. ■

(上接第 139 页)