

贵金属元素分离富集技术进展

李华昌¹ 屈太原² 何飞顶²

(1 北京矿冶研究总院测试研究所, 北京 100044;

2 桂林理工大学生物工程与化学学院, 桂林 541004)

摘要 本文介绍了近10年来国内外贵金属分析中的分离富集技术进展情况。并分别对火试金分离法、共沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法、萃淋树脂法、液膜分离法、吸附剂法等多种分离富集技术进行了评述。最后对未来贵金属元素分离富集技术发展趋势进行了展望。

关键词 贵金属元素; 分离富集; 进展

中图分类号: O652.6; O658 **文献标识码**: A **文章编号**: 2095-1035(2011)01-0007-06

Comments on technical progress in separation and concentration of precious metal elements

LI Huachang¹, QU Taiyuan², HE Feiding²

(1 Division of Analytical Chemistry, Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100044, China;

2 College of Chemistry and Biology Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract The latest ten years technical progress in separation and concentration of precious metal elements was introduced in this paper. Applications of a few techniques including fire-assay, co-precipitation, solvent extraction, ion-exchange, extraction-elution resin, liquid membrane, absorbent reagent methods in separation and concentration of precious metal elements were reviewed. Finally, trends for future technical development of separation and concentration of precious metal elements were discussed.

Keywords precious metal elements; separation and concentration; technical progress

1 引言

贵金属包括 Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru 八种元素,因其具有独特的优良性质,在石油化工、冶金材料、航空航天、地球化学、环境科学、电子电气、生物医药等诸多领域中应用极为广泛。由于贵金属的需求量逐年剧增以及天然储量稀少,使得分离富集及分析技术不断向着痕量、超痕量方向发展,新的分离和分析技术不断得到应用。本文结合近十年来国内外最新的研究成果,简述了几种贵金属的分离富集技术。最后,对未来的发展趋势进行了展望。

2 贵金属分离富集技术

2.1 火试金法

火试金法作为贵金属分析中分解样品和富集贵金属的方法已具有悠久历史,是贵金属分析中普遍使用的重要手段。火试金有铅试金^[1]、铊试金^[2]、铋试金^[3]、铟试金等多种方法。铅试金法在灰吹过程中, Ru、Ir、Os 容易损失,所以铅试金法更适用于 Au、Ag、Pt、Pd、Rh 的分离。铊试金流程的空白值相对较大,抗干扰性差。铋试金法因铋及其化合物毒性小,也能像铅试金那样进行灰吹脱铋,并且对贵金属捕集率也很高,但是铋试金成本太高,目前尚未

收稿日期: 2010-12-04 修回日期: 2011-1-10

作者简介: 李华昌,男,教授级高工,博士,主要从事冶金分析、高效分离富集、标准化等研究。E-mail: li_hc@bgrimm.com

普遍应用。

2.2 共沉淀法

利用共沉淀剂以及还原剂,使贵金属被还原后和沉淀剂一起沉淀,从而与基体元素分离的方法被称为共沉淀法,是常用的贵金属分离富集方法。使用的沉淀剂有碲^[4]、硫脲^[5]、汞、锰等。近年来,由于新型沉淀剂的使用,有效地缩短了分析时间。Mustafa Soylak^[6]用 Ni(II)-5-甲基-4-(2-噻唑)间苯二酚作为新的沉淀剂,用火焰原子吸收法(FAAS)分析 Au(III)、Pd(II)和 Pb(II),整个过程仅需 30 min。

2.3 溶剂萃取法

贵金属阳离子属软酸类离子,体积大、易变形。贵金属氯配阴离子是软酸与硬碱形成的配合物,相对不稳定,易发生水合、羟合,配合物中的氯能被其它软碱离子或配位基团取代形成新的配合物,为贵金属溶剂萃取分离奠定了理论基础。按照“软硬酸碱规则”,贵金属萃取剂应具有软碱类活性基团,同

时含有增加油溶性的疏水基团,才能有效地将贵金属选择性萃入有机相。作者^[7]对铂族金属溶剂萃取分离进展进行了评述。在贵金属分离中常用的萃取剂如表 1 所示。传统的有机萃取剂常常存在溶剂污染环境、对人体有害、工艺复杂等缺点。随着萃取技术的不断发展,固相萃取^[8]、超临界流体萃取^[9]等萃取新技术,在贵金属的提取过程中应用越来越多。

2.4 离子交换法

离子交换与吸附分离技术由于分离效率高、设备与操作简单、树脂与吸附剂可再生和反复使用,且环境污染少,是一种“绿色提取”技术,因此它是一种应用广泛和重要的分离富集方法,在贵金属分离中的应用越来越受到人们的重视。作者^[10]对铂族金属离子交换与吸附分离进展进行了评述,并将离子交换色谱法应用于铂、钯、铑、金的分离富集^[11-14],取得了较好的效果。贵金属分离中常用的离子交换树脂如表 2 所示。

表 1 贵金属分离中常用的萃取剂

Table 1 Common extract reagents for precious metal separation				
类型	名称	国内商品名	国外商品名	水中溶解度/(g·L ⁻¹)
中性膦类萃取剂	磷酸三丁酯	TBP	TBP	0.38
	甲基膦酸异二戊酯	P218	DAMP	3.39
	三丁基氧化膦		TBPO	
	三辛基氧化膦	P201	TOPO	0.09
	丁基膦酸二丁酯	P205	DBBP	
	二丁基膦酸丁酯	P203	BDBP	
酸性膦类萃取剂	二(2-乙基己基)磷酸	P204	HDEHP	0.02
	磷酸单烷基酯	P538		0.05
	异辛基膦酸单异辛酯	P507	PC88A	0.08
胺类萃取剂	仲碳伯胺	N192	АП19	0.04
	三正辛胺	N204	TOA	
	三异辛胺		TIOA(Adogen381)	
	三烷基胺	N235	Alamine336(Adogen368)	0.01
	氯化甲基三烷基铵	N263	Aliquat336(MTC)	0.04
螯合萃取剂	5,8-二乙基-7-羟基-6-十二烷酮肟(α-羟基肟)	N509	LIX63	0.02
	2-羟基-5-壬基二苯甲酮肟(β-羟基肟)	N530	N530	0.001
中性含氧萃取剂	乙醚		Et ₂ O	
	α-羟基庚醇	仲辛醇	Octanol-2	1.0
	甲基异丁基酮	MIBK	Hexone	19.1
	二仲辛基乙酰胺	N503		0.01
	二丁基卡必醇(二乙二醇二丁醚)	DBC	DBC	2.0
含硫萃取剂	二烷基硫醚	S201		
	二烷基亚砷	DOSO		

目前,主要研究方向是寻找成本低廉、合成简便的新型螯合树脂。Atia A A^[15]用环硫氯丙烷和甲

醛与硫脲及其衍生物反应合成了高分子主链上含硫脲结构的树脂 BS-HCHO,硫脲基团含量较高且分

布均匀。对 Ag(I),Au(Ⅲ)的吸附容量分别可达 8.25、3.63 mmol/g,树脂再生性能好,经 5 次吸脱附循环后吸附容量仍为新树脂的 95%。

表 2 贵金属分离中常用的离子交换树脂

Table 2 Common ion exchange resins for precious metal separation				
树脂类别	活性基团	国内牌号	交换容量/(mg·g ⁻¹)	国外对照牌号
强酸性苯乙烯系 阳离子交换树脂	—SO ₃ ⁻	001×4 001×7	4.5 4.2	Amberlite IR-118(或 Dowex 50×4) Dowex 50
强碱性季胺 I 型苯乙烯 系阴离子交换树脂	—N ⁺ (CH ₃) ₃	201×4 201×7	3.6 3.0~3.2	Amberlite IRA-401(或 Dowex 1×4) Amberlite IRA-400
弱碱性苯乙烯系阴 离子交换树脂	—NR ₂ , —NH ₂ , =NHR	303×2	5.0	Amberlite IR-45
弱碱性环氧系 阴离子交换树脂	—NH ₂ , =NHR, —NR ₂	331	9.0	Duolite A-30B
强碱性均孔季胺 I 型 阴离子交换树脂	—N ⁺ (CH ₃) ₃	JK208	3.3	Amberlite IRA-400
强碱性大孔季胺 I 型苯 乙烯系阴离子交换树脂	—N ⁺ (CH ₃) ₃	D201	3.0~3.6	Amberlite IRA-900

2.5 萃淋树脂法

萃淋树脂的研究可追溯到二十世纪七十年代初 Warshawsky^[16] 和 Grinstead^[17] 以及 Kroebl 和 Meyer^[18] 的开创性工作。萃淋树脂大致可分为萃取剂浸渍树脂和 Levextrel 树脂^[19]。前者是将大孔聚合物载体(极性或非极性载体)浸泡在萃取剂中制备而成,有时需加入稀释剂,以改善树脂的亲水性,还可在体系中加入第三种或更多种组分,合成萃淋树脂时多孔材料、萃取剂、稀释剂的选定等都是重要因素。而 Levextrel 树脂是在二乙烯苯成珠聚合过程中将萃取剂加入到苯乙烯单体中进行悬浮聚合制得,所含萃取剂的量和最终珠产物的交联度可随意改变,合成 Levextrel 萃淋树脂时基体结构、萃取剂、稀释剂、引发剂的选定都是重要因素。几乎所有的萃取剂和多孔材料都可作为制备萃淋树脂的原料。萃淋树脂将溶剂萃取的高选择性和离子交换的

简便、高效性结合起来,成为一种新型的简便高效和环境友好的分离技术。用作贵金属溶剂萃取的含氮、硫、磷萃取剂均可用来合成萃淋树脂,但其中用得较多的是含氮萃取剂。萃淋树脂对贵金属的吸萃反应机理是多样的,有离子交换、离子缔合、锌盐萃取、配合等多种机理,这些反应与萃取剂结构以及贵金属的存在形式有关。相对而言,萃取剂浸渍树脂比 Levextrel 树脂用得更多,这主要是由于前者的制备比较简单。萃淋树脂技术解决了贵金属元素分离中的一些问题,为贵金属元素分离开拓了一条新途径,作者^[20]对萃淋树脂技术及其在铂族金属分离中的应用进行了评述。尽管萃淋树脂技术有诸多优点,但目前仍然存在一些问题,如树脂强度较小、萃取剂易流失等,从而影响了本技术的实用性,目前真正用于实际的还不多。贵金属分离中曾使用的萃淋树脂如表 3 所示。

表 3 贵金属分离中曾使用的萃淋树脂

Table 3 Previously used impregnated resins for precious metal separation		
聚合物基体	萃 取 剂	被分离元素
Amberlite XAD-4	TOA(三辛胺)	Pd(Ⅱ)
苯乙烯、二乙烯苯聚合	N1923	Pd(Ⅱ)
苯乙烯、二乙烯苯聚合	N503(N,N-二仲辛基乙酰胺)	Pd(Ⅱ)
苯乙烯、二乙烯苯聚合	TOA, TIOA	Pd(Ⅱ)
Amberlite XAD-2	DEHTPA(二-(2-乙基己基)硫代氧化膦)	Pd(Ⅱ)
苯乙烯、二乙烯苯聚合	S-201(二异戊硫醚)	Au(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)
苯乙烯、二乙烯苯聚合	PSO(石油亚砷)+TBP(磷酸三丁酯)	Au(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)
苯乙烯、二乙烯苯聚合	PSO+N503	Au(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)
聚四氟乙烯粉	N235(三烷基胺)氯仿溶液	Rh(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)
Amberlite XAD-2	β-二苯基二脲	Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)
疏水性树脂	TOA	Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)

聚合物基体	萃取剂	被分离元素
苯乙烯、二乙烯苯聚合	N263(氯化甲基三烷基铵)	Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)
Amberlite XAD-2	Alamine336(饱和直链三烷基胺)	Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Rh(Ⅲ)
聚三氟氯乙烯	N263	Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Rh(Ⅲ)、Ir(Ⅳ)
硅胶	TBP	Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Rh(Ⅲ)、Ir(Ⅳ)
硅胶	TOA	Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Rh(Ⅲ)、Ir(Ⅳ)
硅胶	N263	Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Rh(Ⅲ)、Ir(Ⅳ)
苯乙烯、二乙烯苯聚合	TBP、P204	Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Rh(Ⅲ)、Ir(Ⅳ)
交联大孔聚苯乙烯树脂	聚环硫丙烷	Au(Ⅲ)、Ag(Ⅰ)、Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)

2.6 液膜分离法

液膜概念是 1968 年美国埃克森研究工程公司黎念之博士首先提出的。液膜分离的主要特点是将萃取和反萃取过程相结合,一步完成选择性渗透、膜相萃取和膜内相反萃取三个传质环节。它综合了固体膜分离法和溶剂萃取法的特点,是一种新型的膜分离方法,近年来已引起国内外学者的高度重视。它融萃取、反萃于一体,克服了电渗析、反渗透膜、超滤膜的一些缺点,具有较高的传质速度和通量,浓缩能力强,特别适用于低浓度溶液的处理。按照其构型和操作方法的不同,可分为乳状型液膜、支撑型液膜、大块型液膜及静电式液膜几种。其方法属于非平衡态的动力学传质过程,其逆浓度梯度迁移溶质的特性,特别适宜于贵金属的提取与富集。作者^[21]对液膜分离技术及其在铂族金属分离中的应用进行了评述。以 N7301(一种叔胺,分子量在 400 左右)为流动载体,Span80 为表面活性剂,煤油为膜溶剂,EDTA(乙二胺四乙酸)为内相试剂,制成乳状液膜^[22],可用来迁移分离 Pd(Ⅱ)。其迁移机理为同向迁移,在所筛选的成膜及迁移条件下,96% 以上 Pd(Ⅱ)迁入内相,并能有效地与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子分离。Kargari 等^[23]研究了使用多胺型表面活性液膜分离 Au(Ⅲ),分离率达 100.0%,有效地提高了 Au(Ⅲ)的分离率。Aliquat336(氯化三辛基甲铵, $\text{R}_3\text{RN}^+\text{Cl}^-$)的十二烷溶液,可从盐酸介质萃取 Pt(Ⅳ),该萃取体系被用于固体支撑液膜分离 Pt(Ⅳ)^[24]。液膜支撑体为聚二氟乙烯,膜厚度为 125 μm ,平均孔径为 0.2 μm 。液膜组成为:载体 Aliquat336,溶剂十二烷,添加剂长链醇,其中以 2%~10% 十二醇金属穿透最好。

2.7 吸附剂分离法

吸附分离法是利用吸附剂对某些离子或分子进行分离。吸附机理比较复杂,包括分子吸附、静电吸附、水解沉淀、配合等多种化学和物理过程。在某些情况下由于吸附现象和吸收现象或多或少同时出现,较难区分,因此通常情况下又称吸着。从贵金属

分离使用的吸附剂看,主要有活性炭、聚合物吸附剂、螯合纤维等。

将苯胺氧化合成的聚苯胺,可从含 0.1~10 mol/L 盐酸的 LiCl 和 H_2SO_4 溶液中吸附 Pt、Pd、Ir 和 Au^[25]。在盐酸介质中, AuCl_4^- 和带负电荷的 Pt、Pd 氯配合物参与了吸附过程。在硫酸介质中金属物种的吸附率高于盐酸介质, LiCl 介质中 Pt 的吸附率高于盐酸介质。在盐酸介质中,用含杂环胺基团的胺聚合物如含吡唑和咪唑的吸附剂可吸附 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Rh(Ⅲ)、Ru(Ⅲ)、Ru(Ⅳ) 和 Au(Ⅲ)的氯配合物,洗脱可用硫脲和其它络合剂^[26]。用交联方法制备的化学改性聚氨基葡萄糖,比改性前有更好的吸附性能^[27],在氯化物介质中,当不存在 Sn(Ⅱ)时, Rh(Ⅲ)几乎不被吸附;当存在 Sn(Ⅱ)时, Rh 的吸附显著增加。在高盐酸浓度时, Rh 的吸附量降低,最大吸附容量为 0.92 mol/kg 干吸附剂。聚氨基葡萄糖能从酸性介质吸附 Pd(Ⅱ),但溶液 pH 值及竞争离子如 SO_4^{2-} 对吸附性能影响大,通过在其骨架上嫁接含硫化物可减少竞争效应^[28]。用两步操作可实现嫁接,先将硫脲与戊二醛反应 16 h,然后将此混合溶液与聚氨基葡萄糖接触 72 h,过滤、水洗、干燥后得到改性的聚氨基葡萄糖。

螯合纤维的应用为贵金属吸附分离提供了又一种方法。在 pH3 时,用含丙烯腈基的合成纤维合成的一种新的聚(N-氨基乙基)丙烯酸胺螯合纤维^[29],可定量浓集痕量 Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Ir(Ⅳ)、Ru(Ⅲ)、Rh(Ⅲ),用 5 mol/L HCl +50 g/L 硫脲溶液可定量洗脱 Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Ir(Ⅳ)、Ru(Ⅲ),而 Rh(Ⅲ)可用 50 g/L KClO_3 定量洗脱,回收率为 96%~100%。Au、Pt、Pd、Ir、Ru、Rh 吸附容量分别为 2.67、1.45、1.67、0.80、1.01、1.11 mmol/g 吸附剂。聚乙烯醇胺脒螯合纤维对 Pd 的饱和吸附容量为 451.9 mg/g 干纤维,用 50 g/L 硫脲+0.50 mol/L 硝酸可解吸;含羧基的聚乙烯醇胺脒螯合纤维,亲水性好、吸附容量大、易洗脱、选择性好、易再生, Pd 的饱和吸附容量为 383.3 mg/g 干纤维,用 50 g/L 硫脲+0.10 mol/L

硝酸可定量解吸^[30-31]。

随着新的吸附剂的研究,贵金属的吸附分离也得到了很大发展,吸附剂从聚合物吸附剂发展到整合纤维。这些新技术的发展,使得分离选择性更好、吸附容量更大、更易洗脱和再生。尽管人们作了许多有益的探索,但至今尚未形成可与选择性沉淀或选择性溶剂萃取抗衡的实用技术。

2.8 其他分离富集方法

近年来,由于新材料,新技术,新仪器分析方法的迅速发展,涌现出了大量的分离富集新方法,如植物体分离富集法、微生物分离富集法、修饰电极富集法、流动注射在线法、毛细管电泳法、反相萃取色谱法等。但由于这些新技术仍然存在各自的局限性,实际生产中应用不多。植物体是近年来新开发出来的贵金属吸附剂。Gamez G^[32]取洗净的紫苜蓿茎和叶在90℃烘干一周,研磨,过100目筛制得苜蓿颗粒作为试验材料,从水溶液中回收金。pH2时动态吸附试验表明:Pb(II),Cu(II),Zn(II),Cr(III),Cd(II)和Ni(II)不干扰Au(III)的吸附。微生物吸附贵金属^[33]是指利用活的或者死的微生物细胞及其代谢产物,通过物理静电引力、离子交换以及络合反应来吸附的过程。由于细胞壁含有羧酸酯、羟基、氨基、磷酸基等官能团的特殊结构,具备良好吸附剂的条件,且原料廉价易得,有利于环保,因此受到人们的青睐。常用的微生物吸附剂有藻类、细菌、真菌、酵母等^[34]。

3 展望

近年来贵金属在工业催化、军工、能源和生物学等领域被广泛使用,其日益显著的需求与资源短缺的矛盾也越发突显。也促使分析工作者寻找更加快速、准确、检测能力强的分析方法,分析技术与分离富集技术的有效结合,为解决贵金属元素分析难题提供了重要途径。由此可见,未来贵金属分离富集技术将朝着以下几个方向发展:(1)进一步提高经典分离富集技术的应用范围和针对性,如火试金分离富集技术是经典方法,但随着分析物料的复杂化,如对于各种冶炼渣、废料的分离还没有成熟的方法。(2)分离富集新技术、新的分离富集材料的研究,如萃淋树脂、液膜分离技术的研究,进一步提高方法的可靠性;研究新的萃取剂、离子交换树脂,以提高分离富集的效率。(3)针对复杂物料的分离富集技术研究,随着综合利用和循环经济的发展,各种复杂物料中贵金属分析需求越来越多,而相应的研究不多,传统方法难以满足现有的需求。(4)痕量贵金属元

素的分离富集技术研究,在地质找矿、资源调查,包括尾矿综合利用等工作中,对痕量贵金属的分析需求不断增加,相应的分离富集技术研究需要加强。(5)贵金属元素同时分离富集技术研究,以便与现代多元测试技术如ICP-MS、ICP-AES等有机结合。(6)不断提高分离富集效率,由于分离富集流程较长,耗时长、效率相对不高,需要进一步研究快速、高效的分离富集技术和方法。

参考文献

- [1] 刘亮,柯玲. 铅试金法测定铅精矿及粗铅中的金、银[J]. 分析实验室,2007,26(21):111-115.
- [2] 陈景. 火法冶金中贱金属及铊捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学,2007,9(5):11-15.
- [3] 林玉南,胡金星,沈振兴. 铋试金富集痕量金的研究—地质样品中ng/g级金的测定[J]. 分析化学,1988,16(1):1-4.
- [4] Gómez M B, Gómez M M, Palacios M A. ICP-MS determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium co precipitation [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18: 80-83.
- [5] 马媛,吴瑞林. 硫脲及其衍生物在贵金属分析中的应用[J]. 贵金属,2000,21(4):57-62.
- [6] Soylak M, Tuzen M. Coprecipitation of gold(III), palladium(II) and lead(II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 656-661.
- [7] 李华昌,周春山,符斌. 铂族金属溶剂萃取分离新进展[J]. 稀有金属,2001,25(4):297-302.
- [8] Poole C F. New trends in solid-phase extraction[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(6): 362-373.
- [9] Iwao S, Abd El-Fatah S, Furukawa K, et al. Recovery of palladium from spent catalyst with supercritical CO₂ and chelating agent[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 42(2): 200-204.
- [10] 李华昌,周春山,符斌. 铂族金属离子交换与吸附分离新进展[J]. 有色金属(冶炼), 2001, (3): 32-35, 43.
- [11] 李华昌,符斌,周春山. 贵金属高效离子交换色谱分离理论及应用研究. 未来、创新、建设——第七届北京冶金青年优秀论文集[M]. 北京:冶金工业出版社,2003: 19-23.
- [12] LI Huachang, ZHOU Chunshan, FU Bin, et al. Study on the behavior of gold adsorption by big-aperture weak alkaline tertiary-amine resin. Beijing: Proceedings of International 10th Beijing Conf. and Exhib. on Instrum. Analysis, 2003, D137-138.
- [13] 李华昌,符斌,周春山等. 大孔弱碱性叔胺型阴离子交

- 换树脂吸附金的研究[J]. 有色金属, 2003, 55(3): 41-45.
- [14] 李华昌, 符斌, 周春山等. 一种分离铂钯铑金的方法: 中国, ZL02129627.8[P]. 2004-12-1.
- [15] Atia A A I. Adsorption of silver(I) and gold(III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films[J]. Hydrometallurgy, 2005, 80(1-2): 98-106.
- [16] Warshawsky A. South African Patent Application, 1971: 71/5637.
- [17] Grinstea R R D. Final Report by the Dow Chemical Co. On contract no. 14-12-808 to the Water Quality Office of U. S. Environmental Protection Administration, January 1971.
- [18] Kroebe R and Meyer A. West German Patent Application 2, 1971: 162,951.
- [19] Cortina J L, et al. Ion Exchange and Solvent Extraction. J. A. Marinsky and Y. Marcus, Eds., New York, vol. 15, ch. 5, 1997.
- [20] 李华昌, 周春山, 符斌. 萃淋树脂技术及其在铂族金属分离中的应用[J]. 贵金属, 2001, 22(4): 49-53.
- [21] 李华昌, 周春山, 符斌. 液膜分离技术及其在铂族金属分离中的应用[J]. 黄金, 2001, 22(2): 40-43.
- [22] 王靖芳, 冯彦琳, 殷肖华等. 乳状液膜法迁移及分离钯(II)的研究[J]. 无机化学学报, 1998, 14(2): 157-161.
- [23] Kargari A, Kaghazchi T, Soleimani M. Extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using polyamine type surfactant liquid membrane [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2004, 82(6): 1301-1306.
- [24] Fontas C, Salvado V, Hidalgo M. Solvent Extraction of Pt(IV) by Aliquat 336 and its Application to a Solid Supported Liquid Membrane System[J]. Solvent Extr. Ion Exch., 1999, 17(1): 149-162.
- [25] Kumar S, Verma R, Venkataramani B, et al. Sorption of Platinum, Palladium, Iridium and Gold Complexes on Polyaniline[J]. Solvent Extr. Ion Exch., 1995, 13(6): 1097-1121.
- [26] Myasoedova G V, Shcherbinina N I, Zakhartchenko E A, et al. Sorption of Platinum Group Metals and Gold Chlorocomplexes by Amine Polymeric Sorbents [J]. Solvent Extr. Ion Exch., 1997, 15(6): 1107-1118.
- [27] Shafiqul Alam M, Inoue K, Yoshizuka K, et al. Adsorptive Separation of Rhodium (III) Using Fe (III)-Templated Oxine Type of Chemically Modified Chitosan [J]. Separation Science and Technology, 1998, 33(5): 655-666.
- [28] Guibal E, Ruiz M, Vincent T, et al. Platinum and Palladium Sorption on Chitosan Derivatives [J]. Separation Science and Technology, 2001, 36(5 & 6): 1017-1040.
- [29] Xijun C, Yanfeng L, Guangyao Z, et al. Synthesis of Poly-(N-aminoethyl)-acrylamide Chelating Fiber and Properties of Concentration and Separation of Noble Metal Ions from Samples [J]. Talanta. 1996, 43: 407-413.
- [30] 姚建海, 刘士华, 徐俊. 含羧基的聚乙烯醇胺螯合纤维吸附钯的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(1): 55-57.
- [31] 姚建海, 饶蕾, 杨慧丽等. 聚乙烯醇胺螯合纤维的合成及对钯的吸附 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1): 23-28.
- [32] Gamez G, Gardea-Torresdey J L, Tiemann K J, et al. Recovery of gold (III) from multi-elemental solutions by alfalfa biomass [J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7(2): 563-571.
- [33] Mack C, Wilheimi B, Duncan J R, et al. Biosorption of precious metals [J]. Biotechnology Advances, 2007, 25(3): 264-271.
- [34] Dogan C E, Turhan K, Akein G, et al. Biosorption of Au(III) and Cu(II) from aqueous solution by a nonliving *Cetraria Islandica* (L.) Ach [J]. Annali di Chimica, 2006, 96(3-4): 229-236.