

氨基功能化硅胶的制备及其对镧离子的吸附行为研究*

王万坤, 王福春, 伍玉娇, 梁杰

(贵州理工学院 材料与冶金工程学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要:为了解决离子吸附型稀土矿浸矿后期低浓度浸出液和淋滤水中稀土的回收问题,合成了 γ -氨丙基三乙氧基硅烷修饰的氨基功能化硅胶 ($\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$) 多孔吸附剂,并用于从模拟料液中回收三价稀土镧离子 ($\text{La}(\text{III})$)。系统研究了溶液 pH、吸附时间及 $\text{La}(\text{III})$ 初始浓度对 $\text{La}(\text{III})$ 吸附性能的影响,研究表明:溶液 pH 对 $\text{La}(\text{III})$ 的吸附性能有显著影响, $\text{La}(\text{III})$ 的最佳吸附 pH 为 6.4 左右。等温吸附研究表明: $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 对 $\text{La}(\text{III})$ 的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型,298 K 下 Langmuir 拟合方程计算的最大饱和吸附容量为 38.02 mg/g。吸附动力学研究表明: $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 对 $\text{La}(\text{III})$ 的吸附符合准二级动力学吸附模型,完全平衡时间为 6 h。12 次吸附—解吸循环试验表明 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 具有优良的循环性能。

关键词: 吸附; 硅胶; 氨基; 镧

中图分类号: TF845+.6 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2018)01-0101-06

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.01.030

Amine Groups Functionalized Silica Gel: Preparation and Adsorption Behaviour of Lanthanum (III) Ions

WANG Wankun, WANG Fuchun, WU Yujiao, LIANG Jie

(School of Materials and Metallurgical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550005, China)

Abstract: In order to solve the problem of recovery from low concentration leachate in the late leaching stage of ion adsorption type rare earth ore, this work reports the preparation of porous silica gel adsorbents functionalized by amine groups ($\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$) and their application in adsorption of $\text{La}(\text{III})$ ions from the simulated solution. The effects of pH, adsorption time, initial concentrations of $\text{La}(\text{III})$ on $\text{La}(\text{III})$ adsorption are systematically investigated. The effect of pH on the $\text{La}(\text{III})$ adsorption is significant, and the optimal pH for $\text{La}(\text{III})$ adsorption is 6.4. The adsorption isotherm can be described by Langmuir equation and $\text{La}(\text{III})$ adsorption amount is calculated as 38.02 mg/g at 298 K. The adsorption kinetics follows the pseudo-second-order kinetics model and the adsorption equilibrium time is about 6 h. $\text{La}(\text{III})$ adsorption capacity remains constant without obvious variation after 12 adsorption-desorption cycles, which indicates that $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ has an excellent recycle property.

Key words: adsorption; silica gel; amine groups; lanthanum (III)

* 收稿日期: 2017-10-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51504073, 51404081); 贵州省自然科学基金项目(LH[2014]7373); 贵州省教育厅自然科学基金项目(KY[2015]433); 贵州理工学院高层次人才启动基金项目(XJG20141104)

作者简介: 王万坤(1985-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向: 有色金属冶金, E-mail: wangwankun@foxmail.com。

通信作者: 王福春(1986-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向: 有色金属冶金, E-mail: 595407478@qq.com。

引言

中国南方拥有大量的离子吸附型稀土矿,是我国特有且具有极高利用价值的新型稀土矿。目前采用被认为最为环保的就地渗滤浸出技术,可以实现从千分之几乃至万分之几的离子吸附型稀土原矿中提取得到稀土品位在 92% 以上的稀土氧化物精矿或碳酸盐。但是提取过程中仍然存在浸矿后期低浓度浸出液和淋滤水中低浓度稀土难以回收的问题。针对低浓度稀土浸出液体系,液固吸附^[1]由于耗能低、操作简单、效率高、环境污染小,同时又可以选择性地富集某些金属一直以来受到广泛重视。目前各种有机、无机吸附剂已经被广泛用于稀溶液中稀土离子的吸附回收研究^[2-8]。

液固吸附技术的关键是要制备出吸附容量大、分离效率高、成本低廉、可再生且环境相容性好的固体吸附剂。硅胶(SiO_2)是一种具有很高活性、无毒、无味、无污染的无机多孔材料,拥有较高的比表面积,对有机溶剂、高酸和高温有较好的耐受力,并且具有良好的物理和机械性能。更重要的是,表面含有大量的 Si-OH,可以通过酯化、醚化及氨基化等途径固定其他配体,是一种优良的吸附剂载体。硅胶已有工业生产和应用,但对金属离子的吸附容量有限,一般需要经过物理或化学处理来增加金属离子的负载量^[9-15]。

本研究采用甲苯为溶剂,一步合成了 γ -氨丙基三乙氧基硅烷修饰的氨基功能化硅胶(SiO_2-NH_2)多孔吸附剂,并用于模拟浸出液中三价稀土镧离子(La(III))吸附回收性能的研究。

1 试验部分

1.1 主要试剂和仪器

碳酸镧 $[\text{La}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (纯度 > 99.5%),由包头稀土矿有限公司提供,La(III)离子母液由碳酸镧经稀硝酸溶解,加热挥发除去多余的硝酸,去离子水定容配制成浓度为 0.01 mol/L 的储备液备用。硅胶(200~300目),青岛海洋化工有限公司。 γ -氨丙基三乙氧基硅烷($\equiv\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)(纯度 > 98%),湖北荆州精细化工有限公司。试验用水为去离子水,氨水(25%~28%,优级纯),其他试剂均为市售分析纯。

主要分析测试仪器:扫描电镜(S-4800),DSC/TG 热分析仪(NE-TZSCH STA 449 C),pH 211 数字 pH 计(HANNA,意大利),OPTIMA 7000DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES, Peking-Elmer,美国),傅里叶变换红外光谱仪(Bruker Tensor 27,德国),Avanti J-E 离心机(Beckman coulter,美国),THZ-C 恒温振荡器。CHN 元素分析采用 FlashEA1112 元素分析仪(美国 ThermoElectron 公司), N_2 吸附/解吸表征采用 ASAP2020 自动微孔/化学吸附分析仪(美国 Micromeritics 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附剂合成

活化硅胶:取硅胶(200~300目)1 kg,加入 3 L 6 mol/L 的 HCl,浸泡 24 h,过滤,用去离子水洗涤至中性,150 °C 干燥 6 h,得到活化硅胶备用,产物记为 SiO_2 。

胺基修饰硅胶:在 1 L 烧瓶中依次加入 50 g 硅胶、250 mL 无水甲苯和 50 mL γ -氨丙基三乙氧基硅烷。搅拌回流反应 12 h,过滤,依次用甲苯、乙醇洗涤除去未键合的硅烷化试剂,100 °C 真空干燥 12 h,得到产物 57 g 备用,产物记为 SiO_2-NH_2 。

1.2.2 吸附剂的表征

pH-电导率滴定可以表征键合硅胶表面 $-\text{NH}_2$ 含量。称量 0.1 g 键合硅胶,加入适量去离子水,用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液调节溶液 pH 为 2 左右,逐次加入 0.149 3 mol/L 的 NaOH 标准溶液 100 μL ,用 pH 计和电导率仪记录每次的平衡 pH 和电导率值直至溶液 pH 超过 11,整个滴定过程,体系均置于 25 °C 恒温水浴中。根据滴定曲线,利用二阶微商法,确定拐点处的 pH 值^[16]。

1.2.3 吸附试验

液固吸附:准确称取一定质量的吸附剂于具塞三角瓶中,加入一定体积金属离子储备液,用氨水和盐酸调节溶液 pH 值,并加水至溶液总体积为 25 mL。将此具塞三角瓶置于水浴摇床中恒温反应一定时间,转速 200 r/min,定时取样。吸附平衡后,样品溶液经 0.22 μm 水系滤膜过滤后,用 ICP-OES 测溶液中金属离子的浓度。平衡吸附率 $E(\%)$ 和吸附量 $q(\text{mg/g})$ 和按照公式(1)和(2)计算^[17]:

$$E(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(C_i - C_e) \times V \times 10^{-3}}{W} \quad (2)$$

其中: C_i 、 C_e 分别为溶液中金属离子的起始浓度、吸附平衡后的浓度, mg/L; V 为吸附溶液的体积, mL; W 为吸附剂的质量, g。

2 结果与分析

2.1 表征

SiO_2 和 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 的热重与差式扫描量热 (TG/DSC) 表征的结果如图 1 所示。在 TG 谱图中, SiO_2 和 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 两个样品都有两个失重峰。第

一个失重峰发生在 473 K, 与此同时, DSC 谱图上也出现了相应的放热峰, 这可能是由于吸附剂表面物理吸附水和溶剂的脱附造成的。第二个失重峰在 SiO_2 的 TG/DSC 谱图上只出现了一个很小的失重峰和放热峰(图 1 A), 可能来自 SiO_2 表面化学键合态的水的脱附以及表面 Si - OH 的脱水缩合。 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 在温度为 473 ~ 1 073 K 之间出现了一个明显的失重峰和放热峰(图 1 B), 主要归因于负载的 γ -胺丙基三乙氧基硅烷的分解。因此, 可以进一步说明 γ -胺丙基三乙氧基硅烷已经负载到 SiO_2 上。

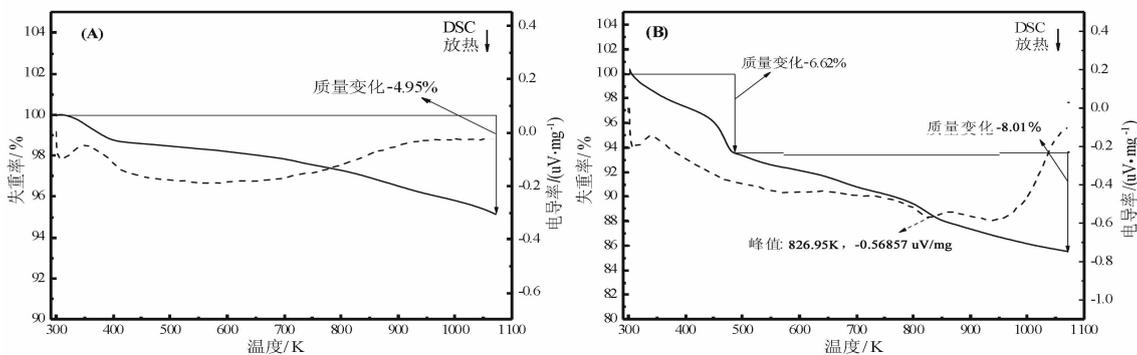


图 1 TG/DSC 曲线: (A) 活化 SiO_2 ; (B) $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$
Fig. 1 TG/DSC curves: (A) activated SiO_2 ; (B) $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$

N_2 吸附—解吸测定前, 样品经 373 K 脱气 8 h 处理, 并分别采用 Brunauer - Emmett - Teller (BET) 和 Barrett - Joyner - Halenda (BJH) 法计算样品的比表面积 (SBET)、孔容积 (VP) 和孔半径 (RP), 计算结果列入表 1 中。从表中可以看出, SiO_2 和 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 的比表面积相差不大 (差别小于 1%), 孔容积和孔半径微弱下降, 分别降低了 $0.052 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 0.828 nm , 证明 γ -胺丙基三乙氧基硅烷是以单分子层形式修饰至 SiO_2 表面。

1.27 mmol/g。图 2 显示了 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 的 pH - 电导率滴定曲线。

表 1 活化 SiO_2 和 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 的结构表征参数
Table 1 Structure characterization parameters of activated SiO_2 and $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$

吸附剂	S_{BET} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)	R_{P} (nm)	n_{N} (mmol/g)	n_{NH_2} (mmol/g)
活化 SiO_2	422.565	0.878	4.719	0	0
$\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$	428.304	0.826	3.891	1.27	1.25

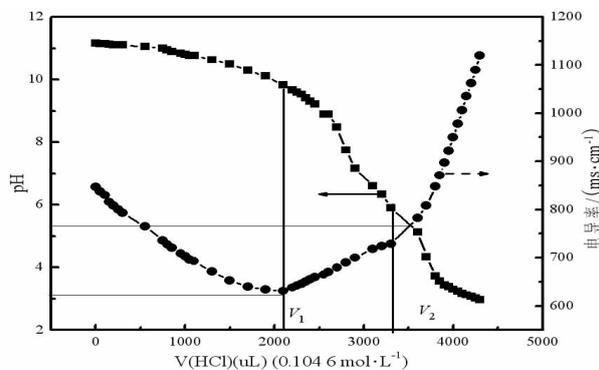


图 2 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 的 pH - 电导率滴定曲线
Fig. 2 The pH and electric conductivity titration curve of $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$

分别采用 CHN 元素分析法和 pH - 电位滴定法测定了键合官能团 - NH_2 在 SiO_2 表面的键合量。CHN 元素分析结果计算得出 N 原子的含量 n_{N} 为

图中的 V_1 、 V_2 分别为剩余 NaOH 和自由 - NH_2 的滴定终点。根据 pH 滴定曲线的结果 (图 2), $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 表面 - NH_2 官能团的负载量 n_{NH_2} (mmol/g) 可由式 (3) 计算得出^[16]:

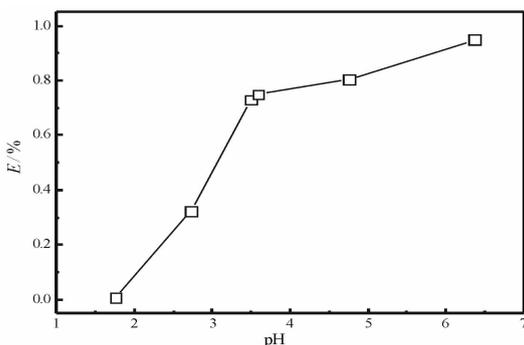
$$n_{\text{NH}_2} = (V_2 - V_1) \times C_{\text{HCl}} / m_{\text{SiO}_2 - \text{NH}_2} \quad (3)$$

其中, $(V_2 - V_1)$ 为自由 $-\text{NH}_2$ 转变为质子化 $-\text{NH}_3^+$ 所消耗的 HCl 溶液的体积 (1.195 mL), C_{HCl} 为滴定用标准 HCl 溶液的浓度 (0.104 6 mol/L), $W_{\text{SiO}_2 - \text{NH}_2}$ 为加入 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 的质量 (0.1 g)。由上式计算得出 $-\text{NH}_2$ 官能团含量 n_{NH_2} 为 1.25 mmol/g, 与元素分析 1.27 mmol/g 结果相一致, 证明这两种分析方法可靠。

根据 pH 滴定试验的结果推断出溶液中 $-\text{NH}_2$ 官能团的存在状态与溶液 pH 的关系, 如图 2 所示。经历了两个变化阶段, 当溶液 $\text{pH} \geq 6$ 时, 氨基以自由 $-\text{NH}_2$ 存在; pH 在 3 到 6 之间时, 随着 HCl 的加入, 溶液 H^+ 浓度增加, 自由 $-\text{NH}_2$ 开始逐渐被质子化, 转变为质子化的 $-\text{NH}_3^+$, 质子化 $-\text{NH}_3^+$ 的含量随着溶液 H^+ 浓度增加而增加, 直至 pH 达到 3, 氨基全部转变为质子化 $-\text{NH}_3^+$ 状态; 再继续增加溶液 H^+ 浓度, 氨基基团的状态将不再改变。

2.2 pH 影响

对不同 pH 值下 La(III) 在吸附剂 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 上的吸附率进行了测量, 其结果如图 3 所示。



(吸附条件: $t = 12 \text{ h}$; $W = 0.1 \text{ g}$; $C_i = 250 \text{ mg/L}$; $V = 25 \text{ mL}$; $T = 298.15 \text{ K}$)

图 3 溶液 pH 对 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 吸附 La(III) 的影响

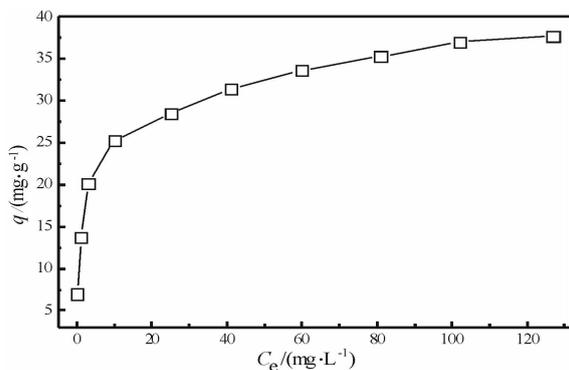
Fig. 3 Effect of pH on the adsorption of La(III) on $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$

从图中可以看出, La(III) 在 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 上的吸附量随着 pH 的增加而增加, 大致可以分为 2 个阶段。第一个阶段, 当 pH 在 1.76 到 3.59 范围内的时候, La(III) 在 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 上的吸附量随 pH 的增加而快速增加。尤其在 pH 为 1.76 时, La(III) 在 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 上的吸附量几乎可以忽略不计, 说明高酸度有利于 La(III) 的解吸。第二个阶段, 当 pH 在 3.59 到 6.37 范围内的时候, La(III) 在 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 上的吸附量随 pH 的增加而缓慢增加。所以, 后续试验 pH 将选

择在 6.4 左右进行。因为在较高 pH 的水溶液中稀土离子容易水解而沉淀, 所以没有进一步增加试验 pH 值。

2.3 吸附热力学

图 4 描述了 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 对溶液中 La(III) 的吸附量随溶液中 La(III) 平衡浓度的变化曲线。La(III) 的吸附量随着溶液中 La(III) 的加入量的增加而逐渐增加, 并逐渐趋于平衡。



(吸附条件: $t = 12 \text{ h}$; $W = 0.1 \text{ g}$; $\text{pH} = 6.4 \pm 0.1$; $V = 25 \text{ mL}$; $T = 298.15 \text{ K}$)

图 4 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 吸附 La(III) 的热力学等温线

Fig. 4 Langmuir isothermal adsorption curve for La(III) on $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$

从图中可以看出 La(III) 最大饱和吸附容量为 37.7 mg/g。在热力学吸附平衡研究中, 描述吸附等温线最常用的表达式是 Langmuir 方程。

Langmuir 方程的线性化形式为:

$$C_e / q_e = C_e / q_m + 1 / (b \times q_m) \quad (4)$$

式中, b 、 q_m 均为常数, 其中 q_m 为吸附剂对 La(III) 单层最大吸附量。用 Langmuir 方程对吸附等温线进行拟合, 拟合参数见表 2。

表 2 Langmuir 方程拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Langmuir equation

Langmuir	b	q_m	R^2
$\text{SiO}_2 - \text{NH}_2 - \text{La}$	0.227 3	38.02	0.995 2

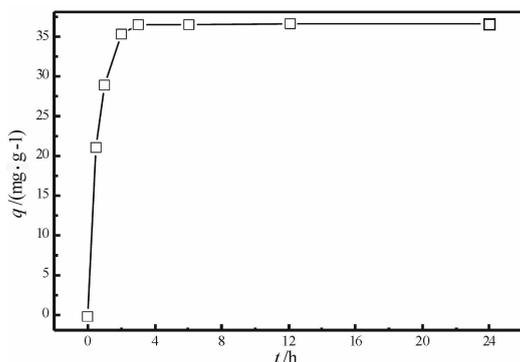
拟合所得的相关系数 (R^2) 为 0.995 2, 且由 Langmuir 拟合方程计算出的 La(III) 最大饱和吸附量分别为 38.02 mg/g, 与实际试验结果 37.7 mg/g 相符, 表明由 Langmuir 等温吸附方程描述 La(III) 的吸附等温线较为确切, 根据 Langmuir 等温吸附方程的假设条件, 可以推测 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 对溶液中 La(III) 的吸附属于单分子层的化学吸附。

2.4 吸附动力学

图5为吸附剂 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 对 $\text{La}(\text{III})$ 的吸附量随时间变化的曲线。由动力学曲线可知,开始阶段, $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 对 $\text{La}(\text{III})$ 吸附迅速,在2 h内即可吸附平衡吸附量的90%以上。此后吸附量随时间的增加而缓慢增加,6 h内达到完全平衡,平衡吸附量为36.6 mg/g。在吸附动力学研究中,准二级反应速率方程对吸附速率进行处理最为常见,其表达式为:

$$t/q = 1/(k_2 \times q_e^2) + t/q_e \quad (5)$$

式中: t 为吸附时间(h); q 和 q_e 分别为吸附时间 t 和吸附平衡时的吸附量,mg/g; k_2 为二级反应速率常数,g/(mg·h)。



(吸附条件: $C_i = 250 \text{ mg/L}$; $W = 0.1 \text{ g}$; $\text{pH} = 6.4 \pm 0.1$; $V = 25 \text{ mL}$; $T = 298.15 \text{ K}$)

图5 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 吸附 $\text{La}(\text{III})$ 的动力学曲线

Fig. 5 Kinetics adsorption curve for $\text{La}(\text{III})$ on $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$

表3给出了 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 的二级反应动力学模型参数,准二级动力学模型拟合的相关系数为0.9998,计算的平衡吸附量为37.03 mg/g,与真实试验数据36.6 mg/g相符,这表明准二级吸附机制起主要作用。根据准二级吸附动力学模型的假设,该吸附过程的速率控制步骤为化学吸附环节。

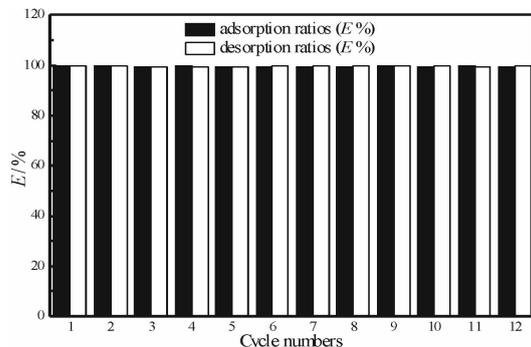
表3 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 对 $\text{La}(\text{III})$ 吸附的二级反应动力学模型参数
Table 3 Second order kinetics parameters of $\text{La}(\text{III})$ adsorption

2 nd kinetics model	k_2	q_e	R^2
$\text{SiO}_2 - \text{NH}_2 - \text{La}$	0.1488	37.03	0.9998

2.5 解吸与再生

将负载了 $\text{La}(\text{III})$ 的吸附剂 ($\text{SiO}_2 - \text{NH}_2 - \text{La}$) 用盐酸 (HCl 浓度 0.2 mol/L) 进行解吸,计算得到的解吸率99.9%。说明 0.2 mol/L HCl 溶液可以实现吸附剂中 $\text{La}(\text{III})$ 的高效回收。吸附剂用氨水活化,

然后用去离子水水洗至中性再生,用于下一轮的循环吸附。吸附剂经过12次吸附—解吸—活化再生循环试验后的吸附量变化如图6所示,经过12次循环后, $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 对 $\text{La}(\text{III})$ 的吸附量几乎没有变化,证明吸附剂具有优良的循环使用性能。



(吸附条件: $t = 2 \text{ h}$; $C_i = 200 \text{ mg/L}$; $W = 0.1 \text{ g}$; $\text{pH} = 6.4 \pm 0.1$; $V = 25 \text{ mL}$; $T = 298.15 \text{ K}$;解吸条件: $V = 25 \text{ mL}$; $T = 298.13 \text{ K}$; $t = 1 \text{ h}$; $C_{\text{HCl}} = 0.2 \text{ mol/L}$)

图6 吸附剂吸附—解吸循环试验

Fig. 6 Adsorption-desorption cycle tests of adsorbents

3 结论

本文以无水甲苯为反应介质,以 γ -胺丙基三乙氧基硅烷为功能配体,合成了氨基修饰的硅胶吸附剂 ($\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$),并详细研究了 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 对水溶液中 $\text{La}(\text{III})$ 的静态吸附性能。主要结论如下:

(1) pH 对稀土 $\text{La}(\text{III})$ 离子的吸附性能有显著影响,随着 pH 增加, $\text{La}(\text{III})$ 的吸附量先快速增加后缓慢增加,在 pH 为6.4左右达到最大值。

(2) 热力学等温吸附表明,随着溶液中 $\text{La}(\text{III})$ 浓度的增加, $\text{La}(\text{III})$ 在 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 上的吸附量逐渐增加,298 K下的最大饱和吸附量为37.7 mg/g,等温吸附符合Langmiur吸附模型,证明 $\text{La}(\text{III})$ 在吸附剂表明属于单分子的化学吸附,Langmiur方程计算 $\text{La}(\text{III})$ 的饱和和吸附容量为38.02 mg/g。

(3) 动力学研究表明,随着吸附时间的增加, $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 对 $\text{La}(\text{III})$ 的吸附量先迅速增加后缓慢增加,2 h内可达到平衡吸附量的90%以上,完全平衡时间为6 h,吸附符合准二级动力学吸附模型,证明化学吸附为该过程的速率控制步骤。

(4) 盐酸浓度为 0.2 mol/L 时,可以实现 $\text{La}(\text{III})$ 在吸附剂上几乎完全解吸。经过12次的吸附—解吸循环试验以后, $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 对 $\text{La}(\text{III})$ 的吸附性能没有明显变化,吸附剂循环使用性能优良。

以上结论证明:利用 $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 多孔吸附剂从

离子吸附型稀土矿低浓度浸出液和淋滤水中回收稀土离子是可行的。

参考文献:

- [1] A. R. Turker. New sorbents for solid – phase extraction for metal enrichment[J]. *Clean – Soil Air Water*, 2007, 35 (6):548 – 557.
- [2] M. L. Rahman, T. K. Biswas, S. M. Sarkar, et al. Adsorption of rare earth metals from water using a kenaf cellulose – based poly(hydroxamic acid) ligand[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 243:616 – 623.
- [3] T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka. Adsorption mechanism of rare earth elements by adsorbents with diglycolamic acid ligands[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 163:156 – 160.
- [4] F. Zhao, E. Repo, Y. Meng, et al. An EDTA – β – cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 465:215 – 224.
- [5] T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 152:178 – 182.
- [6] M. J. Page, K. Soldenhoff, M. D. Ogden. Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169:275 – 281.
- [7] I. Anastopoulos, A. Bhatnagar, E. C. Lima. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 221:954 – 962.
- [8] X. Sun, H. Luo, S. M. Mahurin, et al. Adsorption of rare earth ions using carbonized polydopamine nano carbon shells[J]. *Journal of Rare Earths*, 2016, 34(1):77 – 82.
- [9] M. Wang, R. Qu, C. Sun, et al. Dynamic adsorption behavior and mechanism of transition metal ions on silica gels functionalized with hydroxyl – or amino – terminated polyamines[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221:264 – 274.
- [10] W. Qin, S. Xu, G. Xu, et al. Preparation of silica gel bound crown ether and its extraction performance towards zirconium and hafnium[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225:528 – 534.
- [11] W. Yantasee, G. E. Fryxell, Y. Lin, et al. Hydroxypyridinone functionalized self – assembled monolayers on nanoporous silica for sequestering lanthanide cations[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, 5 (4):527 – 529.
- [12] P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions[J]. *Talanta*, 2004, 62(5):1005 – 1028.
- [13] H. J. Park, L. L. Tavlarides. Adsorption of neodymium (III) from aqueous solutions using a phosphorus functionalized adsorbent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(24):12567 – 12575.
- [14] S. Dai, M. C. Burleigh, Y. H. Ju, et al. Hierarchically imprinted sorbents for the separation of metal ions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122 (5):992 – 993.
- [15] 王福春,王万坤,刘伟,等. 二氧化硅微球包埋羧甲基壳聚糖回收稀土镧离子[J]. *矿产保护与利用*, 2017(3):68 – 74.
- [16] R. A. A. Muzzarelli, F. Tanfani, M. Emanuelli, et al. N – (carboxymethylidene) chitosans and N – (carboxymethyl) chitosans: novel chelating polyampholytes obtained from chitosan glyoxylate[J]. *Carbohydrate Research*, 1982, 107(2):199 – 214.
- [17] S. Dai, M. C. Burleigh, Y. Shin, et al. Imprint coating: a novel synthesis of selective functionalized ordered mesoporous sorbents[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(9):1235 – 1239.

引用格式:王福春,王万坤,伍玉娇,等. 氨基功能化硅胶的制备及其对镧离子的吸附行为研究[J]. *矿产保护与利用*, 2018(1):101 – 106.

WANG Wankun, WANG Fuchun, WU Yujiao, et al. Amine groups functionalized silica gel: preparation and adsorption behaviour of lanthanum (III) Ions[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(1): 101 – 106.