



采用电化学方法研究 LIX84I 萃取 Cu^{2+} 的界面转移过程

周文辉, 胡久刚, 唐 晖, 李 娅, 付明波, 孙乐行, 陈启元

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 为了研究铜的萃取过程, 通过构建互不相溶微孔界面电化学方法, 研究 Cu^{2+} 在水/1,2-二氯乙烷界面上与 LIX84I 的配位转移过程, 获得 Cu^{2+} 与 LIX84 的扩散动力学参数和界面转移机理。结果表明: 当 LIX84 配体浓度过量时, 萃取过程中 Cu^{2+} 从水相线性扩散至界面的过程为控制步骤, 并与 LIX84I 在界面发生配位反应后, 铜配合物以球形扩散迁移至有机相中; 当 Cu^{2+} 离子过量时, LIX84I 从有机相球形扩散至两相界面与 Cu^{2+} 配位后, 铜配合物也以球形扩散迁移至有机相中。 Cu^{2+} 与 LIX84I 的萃取过程在两相界面进行, 符合界面络合转移和界面离解转移的扩散机理。

关键词: 液/液界面; 铜萃取; 离子转移; 电化学

中图分类号: TF 811

文献标志码: A

Interfacial transfer process of Cu^{2+} assisted by LIX84I using electrochemical methods

ZHOU Wen-hui, HU Jiu-gang, TANG Hui, LI Ya, FU Ming-bo, SUN Le-xing, CHEN Qi-yuan

(School of Chemical and Chemistry Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to study the copper extraction process, based on the electrochemical methods for ion transfer at micro-oil/water interface, the transfer process of Cu^{2+} assisted by LIX84I at the water/1, 2-dichloroethane interface was investigated. The dynamics parameters of the extraction process and the transfer mechanism of copper(II) were obtained. The results indicate that, when the LIX84I is excess, Cu^{2+} transfers from aqueous phase to oil/water interface and complexes with LIX84I controlled by a linear diffusion, whereas, the transfer process of LIX84I from the organic phase to oil/water interface and complex with Cu^{2+} controlled by spherical diffusion when Cu^{2+} is greatly excess. In both cases, the Cu^{2+} complexes transfer to the organic phase with a spherical diffusion. The Cu^{2+} complexes form at interface with an interface complexation transfer and interface dissociative transfer mechanism.

Key words: liquid/liquid interface ; copper extraction; ion transfer; electrochemistry

液/液两相萃取过程广泛存在于生物化学、冶金及化工过程中^[1-2]。对于金属离子萃取过程, 通常只能通过间隔取样对其进行宏观分析, 不能适时检测在线变化, 难以直接研究萃取机理。为获得萃取过程的动态信息, 曾有研究者采用电化学方法对金属离子在宏观液/液界面的萃取过程进行研究, 但由于有机相的高阻

抗及液/液界面电容效应的干扰, 难以获得可靠的数据^[3]。

近年来, 发展的微孔液/液界面电化学方法(Micro-ITIES)可有效减弱有机相的电阻效应和电容效应^[4], 具有响应快、灵敏度高的特点, 并能简化分析模型, 能有效改善传统界面所面临的数据测量不准确

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643401); 国家自然科学基金资助项目(51134007, 51304244); 中国博士后科学基金资助项目(2014M552152); 中南大学博士后基金资助项目

收稿日期: 2014-09-22; **修订日期:** 2015-01-22

通信作者: 陈启元, 教授, 博士, 电话: 0731-88877478; E-mail: cqy@csu.edu.cn

的问题,可实现在线适时检测,特别适用于萃取过程中界面离子转移的研究。目前,国内外研究者采用此方法对一价离子的界面转移反应进行了广泛研究^[3, 5-11]。SHAO等^[3]对碱金属在水/1,2-二氯乙烷(DCE)界面上的转移过程进行了研究,并提出了4种离子转移机理模型。BEATTIE等^[10]对DB18C6加速钾离子的界面转移动力学展开研究。

对于多价金属离子的萃取过程界面转移反应,由于其带电荷数较多,与不同配体的络合情况各有差异,离子转移及配位过程较为复杂,其反应过程及机理研究一直以来都是难题,相关理论和分析方法目前仍处于发展之中。如DING等^[12-14]采用微孔界面对CMPO、TBP等中性配体萃取 UO_2^{2+} 、 Sr^{2+} 等放射性离子的转移过程进行了研究。由于铜、镍、锌等有色金属的萃取分离在湿法冶金过程中占据了重要地位^[15-20]。如YANG等^[16]采用层流恒界面池对液体萃取剂[A336][P204]萃取Ce(IV)和F(I)的动力学过程进行研究,以阐述萃取机理及萃取过程中的传质机制。HEFNY等^[17]采用路易斯对CYANEX 302萃铜过程动力学进行研究。UNWIN等^[19]采用微乳液电化学测量(MEMED)方法研究了Acorga P50萃取铜离子的动力学相关参数。但这些方法只能通过间隔取点进行数据分析,无法实现萃取过程的在线监测。MASTOURI等^[20]采用微孔液/液界面电化学方法和8-羟基喹啉实现了 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子快速检测,而通过该方法研究有色金属离子转移动力学过程却鲜见报道。

本文作者通过自制微孔电化学测试装置,采用 K^+ 的转移过程数据检验装置的可行性,对LIX84I加速 Cu^{2+} 在水/1,2-二氯乙烷(DCE)界面上的转移过程进行研究,分别讨论了 Cu^{2+} 与LIX84I萃取剂在两相中的动力学扩散行为和转移机理,以拓展微孔界面电化学测试方法在有色金属萃取分离过程研究中的应用。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

CHI660D 电化学工作站(上海辰华生产),PC-10 拉针仪(Narishige,日本生产),KH-770 数字体式显微镜(HiROX,日本生产),高阻抗数字万用表(Agilent 34410A,美国生产),超纯水机(Synergy UV, Millipore)。

氯化钾(KCl,基准试剂,上海国药生产)、三水合

硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,分析纯,上海国药生产)、LIX84I(47%,Cognis公司生产)、二苯基-18-冠-6(DB18C6,>99.9%,Aladdin公司生产)、氯化四丁基氨(TBACl,百灵威公司生产)和氯代四苯硼钾(KTPBCl,百灵威)均为分析纯试剂。氯代四苯硼酸四丁基酯(TBATPBCl)由KTPBCl甲醇/水溶液(体积比2:1)与TBACl水溶液混合,置换反应生成白色沉淀,沉淀过滤后清洗(洗至滤液中加入少量 AgNO_3 后未见沉淀),经过丙酮重结晶后制得^[21]。水相和有机相分别用超纯水(18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)和1,2-二氯乙烷(DCE)配制。

1.2 实验方法

1.2.1 微孔电极的制备与表征

利用拉针仪PC-10拉制硼硅玻璃管(型号BF120,外径1.2 mm,内径0.69 mm,美国Sutter公司生产),可以同时得到两根尖端孔径一致的锥形针尖。调节适当参数,可拉制出适合本研究的尖端较短、管口较平、口径在几微米到几十微米的玻璃管。玻璃管针尖端口及外部形貌分别用扫描电镜及数字显微镜表征。由图1可见,毛细管管口平整,口径为20.00 μm ,管壁厚7.23 μm 。针尖外部形貌表征前可从毛细管后端注入黑色液体,以减小玻璃折光对孔径表征的影响。管内水相由针头带有塑料毛细管(外径0.52 mm、内径0.23 mm)的1 mL注射器缓慢注入,塑料毛细管能增强导电效应,可有效避免在针尖产生气泡。

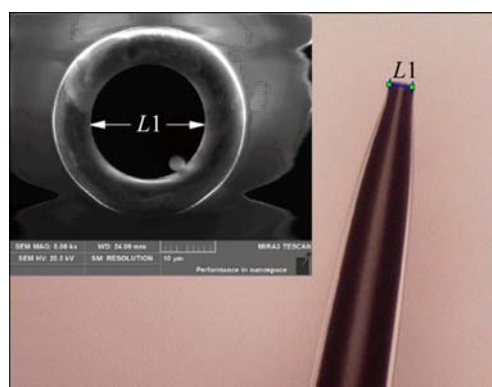


图1 微孔毛细管针尖表征图

Fig. 1 Topography of self-made micropore capillary

1.2.2 电极的制备

水相通常采用 Ag/AgCl 电极作为工作电极,但商业 Ag/AgCl 电极因尺寸不适用于微界面研究体系,自制工作电极的制备过程如下:将外径0.2 mm的银丝打磨并清洗干净后,置于0.1 mol/L的KCl溶液中,

在 0.3 V 恒定电压下阳极氧化 3 h, 即可制得表面均匀致密的 Ag/AgCl 电极。

在有机相中, 由于接触电势或溶液中活度变化的影响, 目前很难准确测定有机相的电压^[22]。因此, 实验中选择稳定性好、具有良好重复性的参比电极对测量电极电势非常关键。在非水溶剂体系的伏安测试中, 一般采用银丝或铂丝作为准参比电极, 如 SNOOK 等^[23]采用 Ag^+/Ag 参比电极在含有三氟甲烷的 $[\text{Pyr}_4][\text{NTf}_2]$ 溶液中测定二茂铁等的氧化还原电位, 结果表明体系具有较好稳定性。在本研究中对比了两种特定的参比电极: 第一种是将 Ag/AgCl 电极置于 10 mmol/L 的 TBACl 溶液中构成有机相 TBA^+ 离子选择性电极; 第二种是 Ag/AgTPBCl 沉积物参比电极, 其具体制备过程如下: 将直径 0.2 mm 的银丝经打磨清洗后作为阳极, 铂电极为阴极, 在 10 mmol/L 的 TBATPBCl 溶液中、1.1 V 稳压直流电压下阳极极化 18 h, 使电极表面均匀覆盖一层棕黄色固体。

1.2.3 电化学测量

所有电化学测试均采用 CHI660D 电化学工作站在室温(25 ± 2) °C 下完成。实验采用两电极体系, 将装有水相的毛细管针尖浸入有机相中, 在玻璃管针尖处形成微液/液界面。水相中插入 Ag/AgCl 电极作为工作电极, 有机相中插入 Ag/AgTPBCl 参比电极。实验测试体系分别如下:

电池 1: Ag/AgCl 电极测试,

$\text{Pt} | 0.1 \text{ mol/L KCl} | \text{Ag} | \text{AgCl}$ 。

电池 2: TBP⁺离子选择性电极测试,

$\text{Ag} | \text{AgCl} | 10 \text{ mmol/L TBACl} | 1 \text{ mmol/L TBATPBCl} + 0.6 \text{ mmol/L DB18C6} || 100 \text{ mmol/L KCl} | \text{Ag} | \text{AgCl}$ 。

电池 3: Ag/AgTPBCl 沉积物电极测试,

$\text{Ag} | \text{AgTPBCl} | 1 \text{ mmol/L TBATPBCl} + 0.6 \text{ mmol/L DB18C6} || 100 \text{ mmol/L KCl} | \text{Ag} | \text{AgCl}$ 。

电池 4: K^+ 转移反应,

$\text{Ag} | \text{AgTPBCl} | 1 \text{ mmol/L TBATPBCl} + x \text{ mmol/L DB18C6} || y \text{ mmol/L KCl} | \text{Ag} | \text{AgCl}$ 。

电池 5: Cu^{2+} 转移反应,

$\text{Ag} | \text{AgTPBCl} | 1 \text{ mmol/L TBATPBCl} + z \text{ mmol/L LIX84I} || w \text{ mmol/L Cu(NO}_3)_2 | \text{Ag} | \text{AgCl}$ 。

电池 6: LIX84I 转移空白组测试,

$\text{Ag} | \text{AgTPBCl} | 1 \text{ mmol/L TBATPBCl} + 15 \text{ mmol/L LIX84I} || 5 \text{ mmol/L LiNO}_3 | \text{Ag} | \text{AgCl}$ 。

实验装置示意图如图 2 所示。

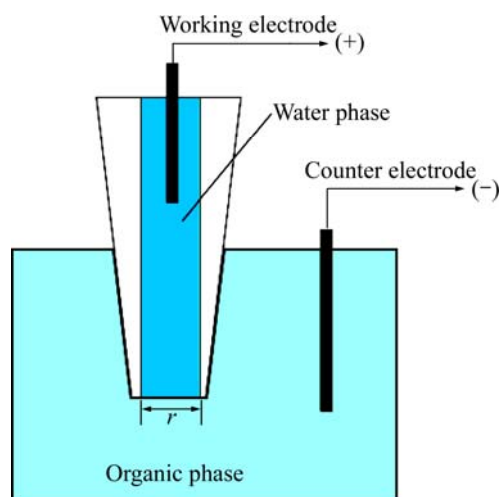


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Scheme of experimental setup

2 结果与讨论

2.1 可行性研究

为适应微孔界面离子转移反应研究, 首先制备了微米尺寸的 Ag/AgCl 电极作为水相工作电极。图 3 所示为 Ag/AgCl 电极和有机相参比电极的循环伏安曲线。采用电池 1 反应体系对自制的 Ag/AgCl 电极与商业 Ag/AgCl 电极进行对比测试, 图 3(a)结果表明, 两者伏安曲线几乎一致, 说明自制的 Ag/AgCl 电极性能良好, 可用于本实验的微孔界面离子转移测试研究。同时, 采用电池 2 和电池 3 体系分别对两种方法制备的有机相参比电极进行对比测试, 结果如 3(b)所示。图中 TPB⁺ 离子选择性电极的稳定电流略高于 Ag/AgTPBCl 沉积物电极, 但其伏安曲线信噪比较差。因此, Ag/AgTPBCl 沉积物电极具有更好的稳定性。

通过研究 DB18C6 加速 K^+ 界面转移过程验证本实验装置的可行性, 测试体系如电池 4 所示。取阳离子从水相转移至有机相或阴离子从有机相转移至水相的电流为正。当有机相中无配体即 0 mmol/L 时, 初步实验表明 0~0.7 V 的电势窗范围适合钾离子的界面转移过程研究。当 $x=100 \text{ mmol/L}$ 、 $y=1 \text{ mmol/L}$ 时不同扫描速度下 K^+ 转移过程的伏安曲线如图 4 所示(x 为 DB18C6 的摩尔浓度; y 为 KCl 的摩尔浓度), 结果表明 K^+ 界面转移峰电流与扫速的平方根成正比。由斜率计算 K^+ 在水溶液中的扩散系数为 $(2.50 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 与文献[24]的值接近, 表明该测试装置用于研究离子界面转移过程具有较好的可靠性。

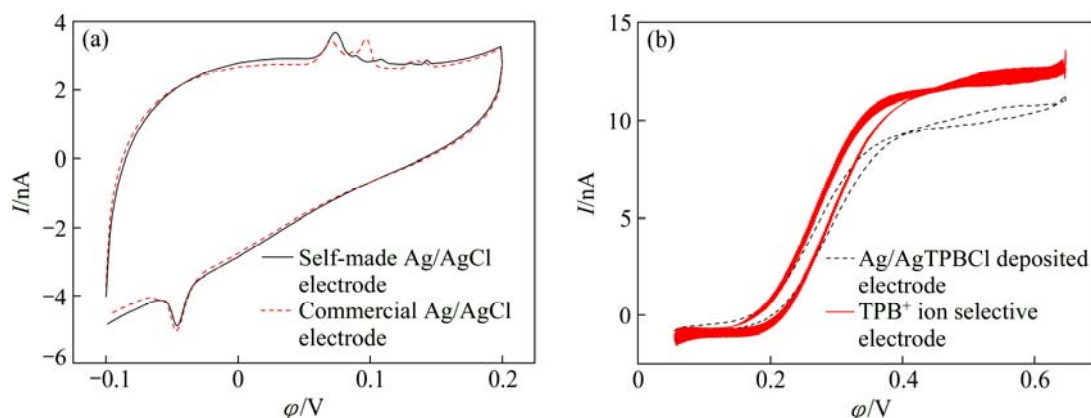


图 3 Ag/AgCl 电极和有机相参比电极的循环伏安曲线对比

Fig. 3 Comparison of cyclic voltammogram of Ag/AgCl electrode (a) and reference electrode in organic phase (b)

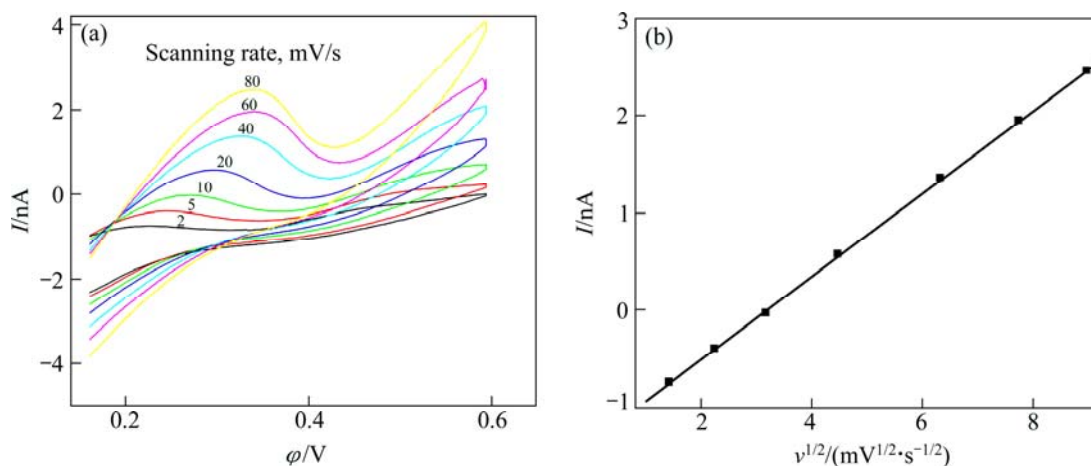


图 4 K⁺扩散控制的界面离子转移伏安曲线

Fig. 4 Voltammogram of K⁺ transfer at interface (a) and linear relationship between peak current and square root of scanning rate (b)

2.2 Cu²⁺的界面转移过程

为确保在选定的电势窗内只有 Cu²⁺离子转移, 按电池 5 的测试体系分别在有机相中无 LIX84I ($z=0$ mmol/L) 和水相中无 Cu²⁺ 即 $w=0$ mmol/L 两种条件下进行实验, 扫速为 20 mV/s, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 当有机相中无 LIX84I, 仅含有 TBATPBCl 作为支持电解质时, 正向扫描, 在 0.2~0.64 V 范围内无明显转移峰, 说明界面无 Cu²⁺离子转移, 当电势超过 0.64 V 时, 电流明显增加, 表明体系出现正极化, 此时 Cu²⁺从水相转移至有机相, 同时 TPBCl⁻从有机相转移至水相。反向扫描过程中, 当电势低于 0.2 V 时, 伏安曲线中出现拐点, 说明体系出现负极化, 此时 NO₃⁻从水相转移至有机相, 并伴随有 TBA⁺从有机相转移至水相。

当水相中无 Cu²⁺时, 在水相中加入 5 mmol/L LiNO₃ 作为支持电解质以保证水相中离子强度近似。

从图 5 可以看出, 当电压小于 0.2 V 和大于 0.58 V 时, 电流均明显的增加, 说明体系达到极化状态。正极化

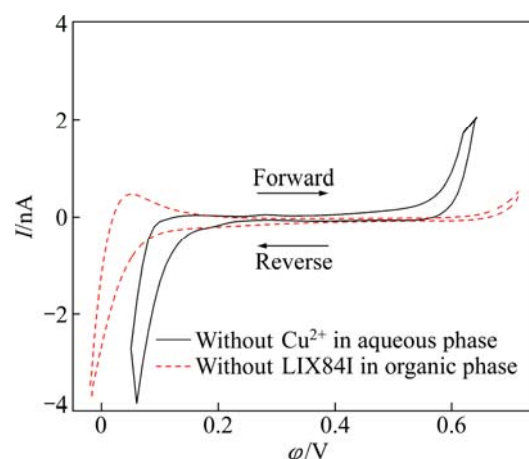


图 5 空白组试样的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of blank experiment sample

电流由水相中 Li^+ 和有机相中 TPBCI $^-$ 的迁移产生, 负极化电流为水相中 NO_3^- 和有机相中 TBA $^+$ 的转移所产生。在 0.2~0.58 V 的范围内无明显转移峰, 说明该电势窗内无铜离子和配体转移, 且 LIX84I 的纯度对此实验研究无影响。

本研究中设计了配体过量 ($z \gg w$) 与金属离子过量 ($w \gg z$) 两种情况对比研究该反应的萃取机理, 实验结果如图 6 所示。正向扫描时, 阳极电流对应萃取反应发生。若萃取过程为化学反应控制, 则两种情况下的离子迁移情况相似, 对应的伏安曲线特征也应相同。对比图 6(a) 和 (b) 可知, 两种情况下的伏安曲线特征具有明显的区别, 说明该反应并非化学反应控制。

由于毛细管针尖极细, 管内离子向外迁移呈线性扩散, 管外离子向界面迁移呈球形或半球形扩散, 毛细管内外离子迁移具有不对称扩散场^[3]。若该萃取反应在有机相发生, 则在设计的两种实验情况下, 水相中 Cu^{2+} 向外迁移至有机相而呈线性扩散特征, 对应峰型伏安曲线特征。显然图 6(b) 所示曲线为稳态伏安

曲线, 故该反应并非在有机相发生。反向扫描时, 由于萃合物与 LIX84I 或 Cu^{2+} 相比具有更大的离子团, 迁移阻力更大, 故受铜萃合物的扩散控制。两种情况下铜萃合物迁移过程均呈现稳态伏安曲线特征, 对应球形扩散控制, 表明该过程中铜萃合物并未进入水相, 而是由界面向有机相迁移。否则由实验条件下离子迁移的不对称扩散场可知, 萃合物从水相向界面迁移过程应为线性扩散而成峰型曲线特征。

结合图 6 伏安曲线特征可知, 配体过量时, 正向扫描呈峰型伏安曲线特征, 反向扫描呈稳态伏安曲线特征, 说明萃取过程中 Cu^{2+} 从水相线性扩散至界面的过程为控制步骤, 并与 LIX84I 在界面发生配位反应, 之后铜配合物以球形扩散从界面迁移至有机相。 Cu^{2+} 过量时, 正扫与反扫均为稳态伏安曲线, 说明 LIX84I 从有机相球形扩散至两相界面与 Cu^{2+} 配位后, 配合物也以球形扩散形式由界面转移至有机相。该过程符合 SHAO 等^[3]提出的界面络合转移和界面解离转移机理。 Cu^{2+} 在水/1,2-二氯乙烷界面转移过程如图 7 所示。

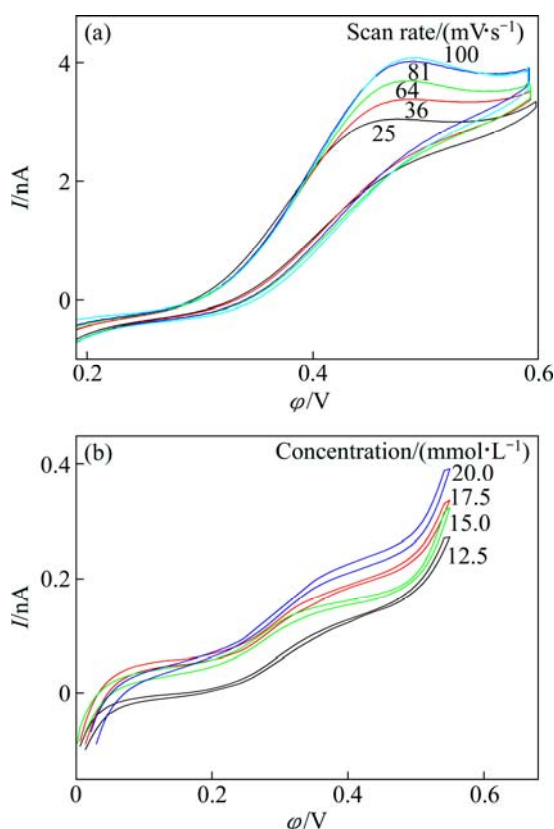


图 6 不同扫速下 Cu^{2+} 扩散控制的界面离子转移过程循环伏安图(a)和不同 LIX84I 浓度下界面离子转移过程伏安图(b)
Fig. 6 Cyclic voltammograms of Cu^{2+} transfer across L/L interface in different sweep rate (a) and Cyclic voltammograms of LIX84I transfer across L/L interface in different concentration (b)

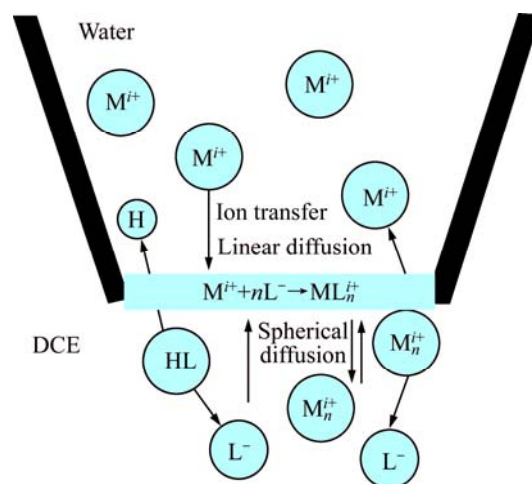


图 7 Cu^{2+} 在水/1,2-二氯乙烷界面转移过程示意图

Fig. 7 Scheme of Cu^{2+} transfer process across water/DCE interface

2.3 离子转移过程动力学分析

当 Cu^{2+} 扩散作为控制步骤时, 如图 6(a) 所示, 在 25~81 mV/s 范围内, 峰电流随着扫速的增大而增大。当扫速增至 100 mV/s 时, 峰电流不再增加, 其中 $v=81$ mV/s 与 $v=100$ mV/s 条件下的伏安曲线几乎重合, 表明 Cu^{2+} 扩散峰电流达到稳定极限扩散电流。图 8(a) 为 Cu^{2+} 扫速平方根对峰电流 I_p 关系图, 结果表明峰电流与扫速的平方根成正比。因此, 根据 Randles-Sevcik 方程(式(1))计算可获得金属离子在水相中的扩散系数。

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} \nu^{1/2} A c \quad (1)$$

式中: I_p 为峰电流; n 为电荷转移数; A 为液/液界面面积(cm^2); D 为扩散系数(cm^2/s); ν 为扫描速度(V/s); c 为浓度(mol/L)。

计算得知, Cu^{2+} 在水溶液中的扩散系数为 $(6.05 \pm 0.01) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 与文献[25]中结果相符。与 K^+ 相比, Cu^{2+} 具有更大的离子半径和水合能。因此, Cu^{2+} 在水相中的扩散系数明显小于 K^+ 的扩散系数。

当 LIX84I 扩散作为控制步骤时, 如图 6(b) 所示, Cu^{2+} 浓度为 $c=100 \text{ mmol/L}$, 扫速为 20 mV/s , 在 $0.1 \sim 0.48 \text{ V}$ 范围内, 图 6(b) 中 4 条曲线正扫与反扫的重合性较好, 说明界面电容对系统影响较小。BEATTIE 等[10]提出, 微孔液/液界面离子转移表现的扩散行为介于出球形与半球形之间, 其稳定电流公式如下:

$$I_{ss} = 3.35 \pi n F D_1 c_1^b r_0 \quad (2)$$

式中: I_{ss} 为稳态电流; n 为电荷数; D_1 为配体扩散系数; F 为法拉第常数; c_1^b 为配体的本体浓度; r_0 为半径。

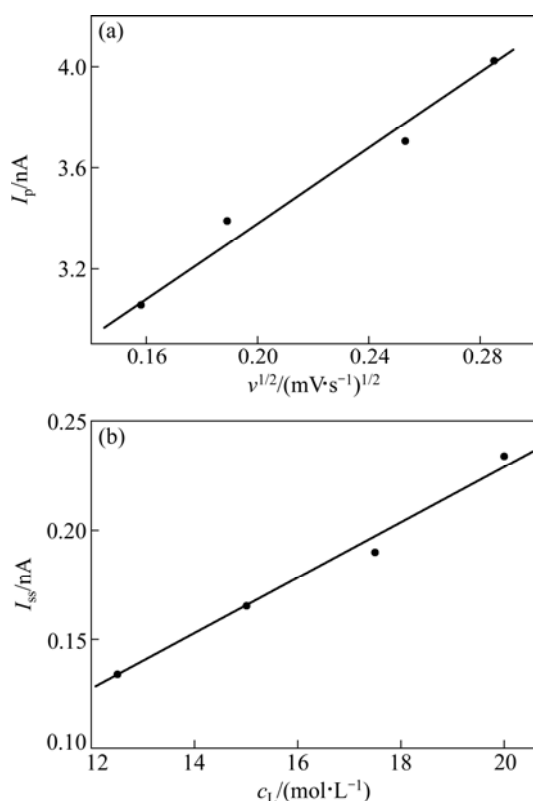


图 8 峰电流与扫速平方根关系图(a)和配体浓度与稳定电流关系图(b)

Fig. 8 Dependence of peak current on square root of sweep rate (a) and dependence of steady-state current on concentration (b)

LIX84I 浓度与稳定电流关系如图 8(b) 所示。由式

(2) 可求出 LIX84 和 DB18C6 在 DCE 中的扩散系数分别为 $(3.19 \pm 0.27) \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $(6.38 \pm 0.53) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。在 DCE 溶剂中, LIX84I 的扩散系数远远小于 DB18C6 的扩散系数。这可能是由 LIX84I 的基团较大、支链较长、对称性较差、空间位阻较大等原因造成的。

虽然有关铜离子萃取过程发生在界面还是水相中一直以来存在争论, 实际上, 萃取过程位置与萃取剂的性质有关。通过上述分析可以得出, Cu^{2+} 与 LIX84I 在水/1,2-二氯乙烷(DCE)界面进行萃取反应, 此结论与 CHAPMAN 等[19]的动力学研究结论相符。

3 结论

1) 采用微液/液界面电化学方法研究了 Cu^{2+} 的萃取过程。在本实验条件下, 两相内离子和配体的迁移呈现不对称扩散场。分别根据水相中 Cu^{2+} 为控制步骤和有机相中 LIX84I 为控制步骤两种情况下的伏安曲线特征, 证实了 LIX84I 萃取 Cu^{2+} 的过程在两相界面进行, 符合界面络合转移和界面解络转移机理, 计算获得 Cu^{2+} 在水溶液中的扩散系数为 $(6.05 \pm 0.01) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, LIX84 在 DCE 中的扩散系数为 $(3.19 \pm 0.27) \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2) 微孔液/液界面电化学研究方法能快速有效地研究互不相溶液/液界面离子转移过程的动力学特征。

REFERENCES

- [1] HU J G, CHEN QY, HU HP, YIN ZL. Synergistic extraction of zinc from ammoniacal solutions using β -diketone mixed with CYANEX923 or LIX84I[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22 (5): 1217-1223.
- [2] RODRIGUES C E, GON ALVES C B, MARCON E C, BATISTA E A, MEIRELLES A J. Deacidification of rice bran oil by liquid-liquid extraction using a renewable solvent[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 132: 84-92.
- [3] SHAO Y, OSBORNE M, GIRAUULT H. Assisted ion transfer at micro-ITIES supported at the tip of micropipettes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and interfacial Electrochemistry, 1991, 318 (1): 101-109.
- [4] 苏彬, 袁艺. 玻璃微/纳米管及其在电分析化学中的应用[J]. 分析科学学报, 2001, 17(6): 520-525.
SU Bin, YUAN Yi. Application of glass micro and nano meter sized pipettes in electroanalytical chemical[J]. Journal of Analytical Science, 2001, 17(6): 520-525.
- [5] 顾菁, 乔永辉, 朱新宇, 阴笑弘, 张欣, 陈晔, 朱志伟,

- 邵元华. 液/液界面电化学及其进展[J]. 电化学, 2014, 20(3): 234–242.
- GU Qin, QIAO Yong-hui, ZHU Xin-yu, YIN X, ZHANG X, CHEN Y, ZHU Z, SHAO Y. Electrochemistry at liquid/liquid interfaces and its recent progress[J]. Journal of Electrochemistry, 2014, 20(3): 234–242.
- [6] QIAO Y, ZHANG B, ZHU X, JI T, LI B, LI Q, CHEN E, SHAO Y. Facilitated ion transfers at the micro-water/1, 2-dichloroethane interface by crown ether derivatives[J]. Electroanalysis, 2013, 25(4): 1080–1084.
- [7] STOCKMANN T J, MONTGOMERY A-M, DING Z. Determination of alkali metal ion transfers at liquid/liquid interfaces stabilized by a micropipette[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012, 684: 6–12.
- [8] STOCKMANN T J, MONTGOMERY A-M, DING Z. Correlation of stoichiometries for Rb^+ extraction determined by mass spectrometry and electrochemistry at liquid/liquid interfaces[J]. Analytical chemistry, 2012, 84(14): 6143–6149.
- [9] VEL ZQUEZ-MANZANARES M. Fundamentals and applications in electrochemistry of liquid-liquid interfaces[J]. Procedia Chemistry, 2014, 12: 100–107.
- [10] BEATTIE P, DELAY A, GIRAULT H. Investigation of the kinetics of assisted potassium ion transfer by dibenzo-18-crown-6 at the micro-ITIES by means of steady-state voltammetry[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 380(1): 167–175.
- [11] 詹东平, 吴秉亮. 二苯并 18 冠 6 促进钾离子在微液-液界面上的迁移反应[J]. 电化学, 2002, 8(3): 252–256.
- ZHAN Dong-ping, WU Bing-liang. Facilitated K^+ ion transfer by DB18C6 across the micro liquid/liquid interface[J]. Journal of Electrochemistry, 2002, 8(3): 252–256.
- [12] STOCKMANN T J, LU Y, ZHANG J, GIRAULT H H, DING Z. Interfacial complexation reactions of Sr^{2+} with octyl (phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide for understanding its extraction in reprocessing spent nuclear fuels[J]. Chemistry, 2011, 17(47): 13206–13216.
- [13] STOCKMANN T J, DING Z. Uranyl ion extraction with conventional PUREX/TRUEX ligands assessed by electroanalytical chemistry at micro liquid/liquid interfaces[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(19): 7542–7549.
- [14] STOCKMANN T J, ZHANG J, MONTGOMERY A M, DING Z. Electrochemical assessment of water| ionic liquid biphasic systems towards cesium extraction from nuclear waste[J]. Analytica chimica acta, 2014, 821: 41–47.
- [15] 向延鸿, 尹周澜, 冉 盈, 胡慧萍, 陈启元. 高位阻 β -二酮和 LIX84 混合萃取剂从氨性溶液中萃取铜[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1171–1177.
- XIANG Yan-hong, YIN Zhou-lan, RAN Ying, HU Hui-ping, CHEN Qi-yuan. Solvent extraction of copper from ammonia solutions by sterically hindered β -diketone and LIX 84[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1171–1177.
- [16] YANG Hua-ling, CHEN Ji, ZHANG Dong-li, WEI Wei, CUI Hong-min, LIU Yu. Kinetics of cerium (IV) and fluoride extraction from sulfuric solutions using bifunctional ionic liquid extractant (Bif-ILE)[A336][P204][J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(6): 1937–1945.
- [17] EL HEFNY N. Kinetics and mechanism of extraction of Cu (II) by CYANEX 302 from nitrate medium and oxidative stripping of Cu (I) using Lewis cell technique[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010, 49(1): 84–90.
- [18] XING Peng, WANG Cheng-yan, XU Sheng-ming, JU Zhong-jun. Kinetics of cobalt (II) extraction from sulfate aqueous solution by sodium salt of di-decylphosphinic acid (DDPA)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 517–523.
- [19] ZHANG J, CHAPMAN D, SLEVIN C J, UNWIN P R. Investigation of cupric ion extraction kinetics in a two-phase organic/water system using microelectrochemical measurements at expanding droplets (MEMED)[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 538: 277–283.
- [20] MASTOURI A, PEULON S, BELLAKHAL N, CHAUSS A. M (II) transfer across a liquid-liquid microinterface facilitated by a complex formation with 8-Hydroxyquinoline: Application to quantification of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) alone or in mixture in effluents[J]. Electrochimica Acta, 2014, 130: 818–825.
- [21] 袁 艺, 苏 彬, 邵元华. 应用玻璃微米/纳米管和循环伏安法研究邻菲咯啉加速质子在水/1, 2-二氯乙烷界面的转移过程[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(11): 1819–1823.
- YUAN Yi, SU Bin, SHAO Yuan-hua. Investigation of proton transfer across the water/1,2-dichloroethane interface by o-Phenanthroline using glass micro/nano-pipets and cyclic voltammetry[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22 (11): 1819–1823.
- [22] HAPIOT P, LAGROST C. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(7): 2238–2264.
- [23] SNOOK G, BEST A, PANDOLFO A, HOLLENKAMP A. Evaluation of a $\text{Ag} | \text{Ag}^+$ reference electrode for use in room temperature ionic liquids[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(9): 1405–1411.
- [24] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- ZHA Quan-xing. The Introduction of electrode processes kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [25] ZHANG J, UNWIN P R. Microelectro-chemical measurements at expanding droplets (MEMED): Investigation of cupric ion stripping kinetics in a two-phase oil/water system[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000, 2 (6): 1267–1271.

(编辑 龙怀中)