文章编号：1004-0609(2010)11-2254-06

二癸基次膦酸的合成与萃取性能

居中军[1], 李林艳[1,2], 徐盛明[1], 王成彦[3], 廖复辉[2], 李国宝[2]

(1. 清华大学 核能与新能源技术研究院，北京 100084; 2. 北京分子科学国家实验室，北京 100080;
3. 北京矿冶研究总院，北京 100044)

摘　要：以混合癸烯为原料，采用自由基加成法合成二癸基次膦酸(DDPA)，并研究自由基引发剂的种类、反应温度和反应时间对 DDPA 产率的影响，获得 DDPA 的最佳合成条件；通过碱洗和离心分离等手段除去产物中的单烷基次膦酸和烯烃聚合物等杂质，得到较纯的 DDPA，并用核磁、质谱等方法对产物进行表征。研究产物在硫酸介质中对二价钴、镍、铜、镁、锌及锰等多种离子的萃取性能，并着重研究钴镍分离性能。结果表明：用 10%DDPA(溶剂为环己烷)作萃取剂，经过二级萃取，二级洗涤，钴镍分离系数可达 1.20×10^5。

关键词：自由基加成；二癸基次膦酸；萃取剂；镍钴分离
中图分类号：O621.3; TQ028.3　　**文献标志码：**A

Synthesis and extraction performance of di-decylphosphinic acid

JU Zhong-jun[1], LI Lin-yan[1,2], XU Sheng-ming[1], WANG Cheng-yan[3], LIAO Fu-hui[2], LI Guo-bao[2]

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Beijing 100080, China;
3. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract: Di-decylphosphinic acid (DDPA) was synthesized by free radical addition method using mixed decylene as starting materials. The influence of initiator species, reaction temperature and time on the yield of DDPA was investigated. After post treatments, such as alkaline cleaning and centrifugation, the high-purte di-decylphosphinic acid was obtained. The product was characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) and mass spectrum. The extraction properties of the as-synthesized product for cobalt, nickel, copper, magnesium, zinc and manganese in the medium of H_2SO_4 were studied, especially focused on the extractive separation for nickel and cobalt. With 10%DDPA in cyclohexane as extractant, the separation coefficient for Ni-Co could reach 1.20×10^5 through two-step extraction and two-step scrubbing.
Key words: free radical addition；di-decylphosphinic acid；extractant; separation for cobalt and nickel

在金属资源的综合利用过程中，溶剂萃取由于其分离效率高、处理能力大、选择性好、操作简便、成本低、易于实现自动化生产、有机试剂可以循环利用等优点而被广泛应用于金属的提取、分离和纯化。随着高新技术产业对各种稀有金属和稀土类金属的需求量及纯度要求的不断提高，新型萃取剂的研制与开发也是一个永恒的课题。其中，有机磷萃取剂占有非常重要地位。至今，已开发出几十个不同种类、不同用途的含磷萃取剂[1−2]，其中，应用最多的是二(2−乙基己基)磷酸(商品名：P204)和 2-乙基己基膦酸−2−乙基己基酯(商品名：P507)。它们已广泛用于金属的除杂、钴镍分离以及稀土提取和分离工艺中[3−8]，从而推动了有色金属和稀土行业的迅速发展。但是，在 P204 和 P507 的结构中，由于酯氧原子的吸电子效应，使得 P204 和 P507 的 pK_a 值较小，在对钴、镍、稀土等离子进行萃取时需要较高的水相酸度，导致反萃酸度高，

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613506); 国家自然科学基金资助项目(50674060, 50734005)
收稿日期：2009-04-01；**修订日期：**2010-09-06
通信作者：徐盛明，教授，博士；电话 010-62772055；传真 010-62771150；E-mail: smxu@tsinghua.edu.cn

这样不仅对设备要求高，流程复杂，而且会产生大量的酸性废水。此外，P204 和 P507 的结构中的非极性基(2−乙基己基)的空间效应也不足以对钴镍、尤其是稀土离子之间提供很高的分离系数。因而，在实际生产中，需要经过多级萃取，才能取得较好的分离效果。

针对上述问题，研究者展开了二烷基次膦酸的研究。二烷基次膦酸的结构为 $R_2P(O)OH$，其中没有酯氧原子，烷基的推电子效应使其 pK_a 较大，萃取时不需要较高的水相酸度，反萃容易，且可通过调节烷基的结构获得恰当的电子效应和空间效应，从而对某些特定金属离子的萃取具有很高的选择性。

二烷基次膦酸结构中含有 2 个 C—P 键。与 P—O 键相比，C—P 键的形成比较困难，其合成常常需要苛刻的反应条件和繁琐的合成步骤，从而使这类化合物的研制和应用受到限制。目前，唯一商业化应用的二烷基次膦酸萃取剂为二(2, 4, 4−三甲基戊基)次膦酸，即 Cyanex272，具有很大的镍钴分离系数[2, 9]。然而，其合成使用剧毒 PH_3 气体为原料，在较高压力下进行，存在不安全问题。该产品在国内市场售价大约为 40~50 万元/t。生产安全性问题和高昂的价格限制了该产品的推广和应用。因此，开发安全、低成本的二烷基次膦酸合成路线具有重要的意义。

本文作者采用自由基加成法，以某石化企业的副产品—混合癸烯(主要成分为 2, 7−二甲基−1−辛烯和 3−甲基−1−壬烯)和亚次磷酸钠合成 DDPA，不仅克服了二烷基次膦酸生产的不安全问题，而且大大提高了该石化企业副产品的附加值，同时，也降低了二烷基次膦酸的生产成本。

1　实验

1.1　实验原料

原料烯烃(DE)由北京燕山石化股份公司提供；次亚磷酸钠、醋酸、氢氧化钠、硫酸、乙醚、环己烷均为化学纯；自由基引发剂采用过氧化苯甲酰(BPO)、过氧化二叔丁基(DTBP)、偶氮二异丁腈(AIBN)，均为化学纯。

1.2　合成及后处理

1) 合成。将 8 g 次磷酸钠、8 g 冰醋酸、32 gDE、一定量的自由基引发剂依次加入到 60 mL 反应釜内，并放入一个磁子，混合均匀后，将反应釜密闭，置于小型管式炉中。将管式炉放在电磁搅拌仪上，打开管式炉的温控开关、开动电磁搅拌，开始反应。

2) 后处理。反应结束后，将产物转移到 250 mL 分液漏斗中，加入 100 mL 去离子水，混合均匀后，静置，弃去水相；有机相用 50 mL 4%NaOH 溶液洗涤。整个体系分为三相，最上层为粘稠状黄色液体，经分析为烯烃，最下层为水溶液，中间为白色絮状固体，弃去下层水相，将中、上层物质置于离心管中离心分离，弃去上层黄色，得到白色固体，将其溶于 50 mL 乙醚，并加入 50 mL 10%H_2SO_4 溶液，混合均匀，弃去水相，有机相经旋蒸得到油状棕色液体。

1.3　萃取

萃取剂为本实验合成的 DDPA；稀释剂为环已烷，浓度为 10%(体积分数)，皂化率为 60%，水相与油相的体积比为 1:1，平衡水相 pH 值用 5 mol/L NaOH 和 3 mol/L H_2SO_4 调节，萃取温度为 2 5 ℃，混合时间为 10 min。

1.4　分析方法

1H-NMR、31P-NMR 谱采用 300M−JNM−ECS400 核磁共振仪测定；质谱用 Esquire−LC_00136 质谱仪测定；萃取试验中水相 pH 值用 METTLER TOLEDO FE20 型 pH 计测量；溶液中金属离子浓度用 TAS−990 型原子吸收仪测定；有机相金属离子浓度用差减法求得。

2　结果与讨论

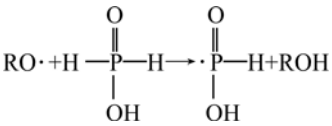
2.1　合成

2.1.1　反应机理

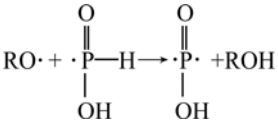
在过氧化物或光的作用下，烯烃可与许多试剂发生自由基加成反应。WILLIAMS 和 HAMILTON[10]利用这类反应合成了多种二烷基次膦酸，其反应机理如下。

1) 链引发：

$$ROOR \longrightarrow 2RO\cdot \quad (1)$$

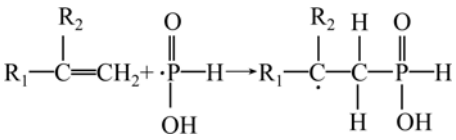


(2)

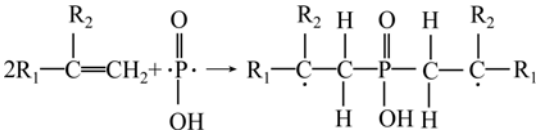


(3)

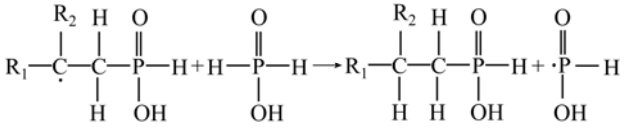
2) 链转移：



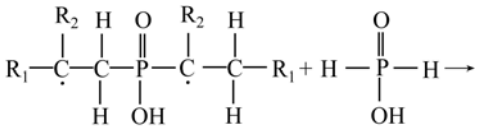
(4)

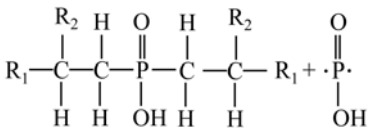


(5)



(6)





(7)

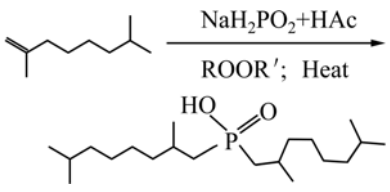
3) 链终止：略

根据上述反应机理，产物有单烷基次膦酸(6)和二烷基次膦酸(7)，可选择不同种类的自由基引发剂及反应温度，使产物以单烷基次膦酸或二烷基次膦酸为主。

2.1.2 合成路线

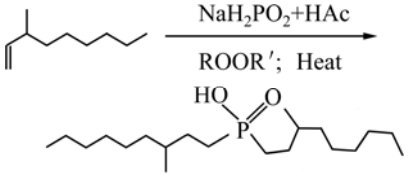
根据上述反应机理，本实验中使用燕山石化的一种副产品——混合癸烯为原料和次磷酸在过氧化物的引发下合成 DDPA。经分析，原料烯烃为 2, 7−二甲基−1−辛烯和 3−甲基−1−壬烯的混合物，摩尔比约为 1:1。控制反应条件，使产物主要为 DDPA，产物有 3 种结构，涉及 3 个反应。

1) 2, 7−二甲基−1−辛烯与 H_3PO_2 反应，得到二(2, 7−二甲基辛基)次膦酸 (Di-(2,7-dimethyloctyl) phosphinic acid)，反应方程式如下：



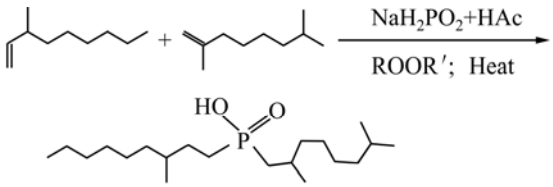
(8)

2) 3−甲基−1−壬烯与 H_3PO_2 反应，得到二(3−甲基壬基)次膦酸(Di-(3-methylnonyl) phosphinic acid)，反应方程式如下：



(9)

3) 3−甲基−1−壬烯，2, 7−二甲基−1−辛烯与 H_3PO_2 反应，得到 2, 7−二甲基辛基(3−甲基壬基)次膦酸(2,7-di-methyloctyl(3-methylnonyl) phosphinic acid)，反应方程式如下：



(10)

2, 7-di-methylocty 1(3−methy lnony) phosphinic acid

由于这 2 种烯烃反应性能相似，所以由上述 3 个方程式可知最终产物中的成分应为：二(2, 7−二甲基辛基)次膦酸占 25%，二(3−甲基壬基)次膦酸占 25%，而 2, 7−二甲基辛基(3−甲基壬基)次膦酸占 50%。

2.1.3 后处理方法

由上述反应机理可知，产物中包含单癸基次膦酸和 DDPA。同时，烯烃在这种反应条件下也会发生自身聚合，所以产物中还含有一定量的烯烃聚合物。对产物进行后处理时，首先用水洗，除去体系中的次磷酸钠。然后，用碱液洗涤，目的是除去产物中的单癸基次膦酸，因为单癸基次膦酸钠中只有一个烷基，亲水性较强，易溶于水，而二癸基次膦酸钠(Na-DDPA)分子中有 2 个长链烷基，疏水性较强，不溶于水。除去单癸基次膦酸后，Na-DDPA 为固体，少量的烯烃聚合物浮于上层，可用离心的方法除去。最后，用硫酸将 Na-DDPA 酸化，得到 DDPA。

2.1.4 引发剂种类对反应的影响

考察过氧化苯甲酰(BPO)、偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化二叔丁基(DTBP)作为自由基引发剂在相同反应时间(15 h)内、不同温度下合成 DDPA 的产率(见图 1)。

由图 1 可看出，在反应时间都为 15 h 的情况下，使用 BPO 作引发剂，在 80 ℃附近，DDPA 的产率达到最高值 29.8%；使用 AIBN 作引发剂，在 90 ℃附近，DDPA 的产率达到最高值 35.8%；使用 DTBP 作引发剂，在 135 ℃附近，DDPA 的产率达到最高值 91.1%。所以，DDPA 的合成以 DTBP 引发，在 130~140 ℃反应为宜。在合成 DDPA 的过程中，若次磷酸分子中只

有一个 P—H 键断裂，形成单电子自由基，所需的能量相对较低，即在较低反应温度下，该反应的主要产物为单癸基次膦酸；若次磷酸分子中有 2 个 P—H 键断裂，形成双电子自由基，所需的能量相对较高，即在较高的反应温度下，该反应的主要产物为双癸基次膦酸。使用不同的自由基引发剂，DDPA 的产率相差较大，其根本原因在于不同引发剂的活性不同。BPO、AIBN、DTBP 的 10 h 半衰期温度分别为 73、65、126 ℃[11−12]。对于 BPO 和 AIBN，若反应温度高于 90 ℃，它们就迅速分解，反应不能继续进行；若温度低于 90 ℃，大部分产物为单癸基次膦酸。所以，用 BPO 和 AIBN 作引发剂，DDPA 的产率较低。由于 DTBP 的活性较低，需要在较高的温度下引发，所以在 100℃以下，产生自由基的速度很慢，反应很慢；当反应温度在 120~140 ℃时，DTBP 具有适当的引发速率，同时，此温度有利于双电子自由基的形成，即有利于 DDPA 的形成，所以，使用 DTBP 作引发剂，在 120~140 ℃，产物大部分为 DDPA。

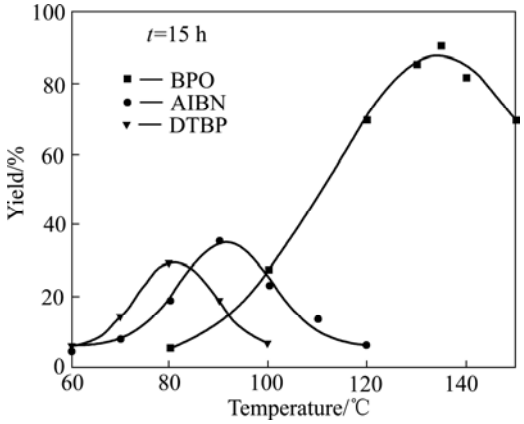


图 1　不同的引发剂在不同温度下 15 h 内合成 DDPA 的产率

Fig.1　Yields of di-decylphosphinic acid synthesized at various temperatures for 15 h with different initiators

2.1.5 反应时间的影响

用 DTBP 作引发剂，在 135 ℃下，考察反应时间对 DDPA 产率的影响，其结果如图 2 所示。由图 2 可看出，反应时间为 20 h 时，DDPA 的产率最高，达到 97.1%。

2.2　产物表征

合成产物用 NMR 和 MS 进行表征，测试结果如下：^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$-d_1)：δ 0.89 (m, 15H, 5-CH_3), δ 1.26 (s, 20H, 10CH_2), δ 1.61 (m, 7H, 3CH, 2CH_2P), δ 11.79(s, 1H, OH)。^{1}H-NMR 数据表明产物中

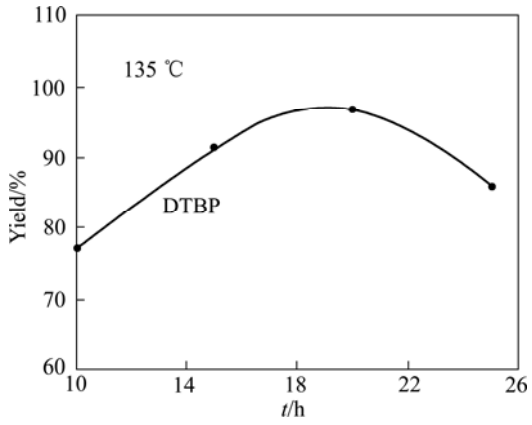


图 2　DTBP 作引发剂在 135 ℃时，反应时间对 DDPA 产率的影响

Fig.2　Influence of reaction time on yield of di-decylphosphinic acid synthesized at 135 ℃ with DTBP initiator

含有 25%的二(2, 7−二甲基辛基)次膦酸，25%二(3−甲基壬基)次膦酸以及 50%的 2, 7−二甲基辛基(3−甲基壬基)次膦酸。^{31}P-NMR (300 MHz, $CDCl_3$-d_1): δ 60.86 (s, 1P)，该峰与文献报道的其他二烷基次膦酸的磷化学位移吻合。ESI-MS *m/z*: 346([M-H]$^-$), 其理论相对分子质量为 346.53。核磁和质谱数据表明产物为纯度较高的 DDPA。

2.3　产物的萃取性能

2.3.1 平衡水相 pH 值对各离子萃取率的影响

萃取实验条件：有机相为 10%DDPA+90%环己烷，水相分别为 0.02 mol/L $CoSO_4$ 溶液、$CuSO_4$ 溶液、$NiSO_4$ 溶液、$MnSO_4$ 溶液、$ZnSO_4$ 溶液、$MgSO_4$ 溶液，水相与油相的体积比为 1:1，萃取级数为一级；萃取温度为 20 ℃，混合时间为 3 min，用 3 mol/L H_2SO_4 与 5 mol/L NaOH 调节平衡水相 pH 值。图 3 所示为 DDPA 萃取某些金属的萃取率与平衡 pH 的关系。

由图 3 可以看出，该萃取剂对 Zn^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+}、Co^{2+}、Mg^{2+}、Ni^{2+} 6 种离子均可萃取，其萃取能力随平衡 pH 值的变化趋势与 Cyanex272 的基本相同[13−14]。

2.3.2 DDPA 对镍和钴的萃取分离系数实验条件：有机相为 10%DDPA+90%环己烷，水相为 1.18 g/ L Co^{2+}与 43.80 g/L Ni^{2+}的混合溶液，水相与油相的体积比为 1:1，萃取级数为二级，平衡 pH=5.50，硫酸盐为介质，混合时间为 5 min，萃取温度为 20 ℃。有机相用 30 g/L 的 $CoSO_4$ 反洗二级，反洗水相与油相的体积比为 1:1，反洗 pH 值约为 3.75。DDPA 对镍和钴的萃取分离数据见表 1。

表 1 DDPA 萃取分离的镍钴的实验数据

Table 1 Experimental data of extractive separation for nickel and cobalt with DDPA

Extractant	Equilibrium pH	Aqueous phase		Organic phase		D_{Co}	D_{Ni}	$\beta_{Co/Ni}$
		$\rho(Co^{2+})/(g\cdot L^{-1})$	$\rho(Ni^{2+})/(g\cdot L^{-1})$	$\rho(Co^{2+})/(g\cdot L^{-1})$	$\rho(Ni^{2+})/(g\cdot L^{-1})$			
10%DDPA	5.5	0.009 7	42.864	4.883 7	0.170 8	503.47	0.004 0	1.20×10^5

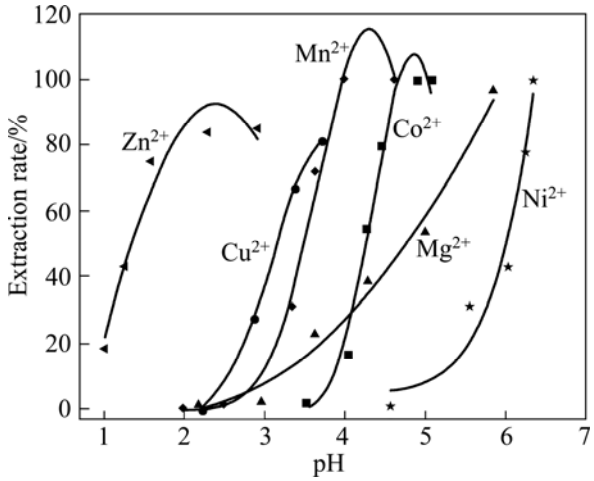


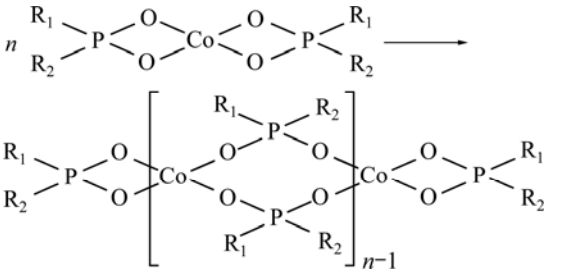
图 3 10%DDPA 萃取某些金属的萃取率与平衡 pH 值的关系

Fig.3 Relationship between equilibrium pH and extraction rate of some metals with 10%(volume fraction) DDPA

从图 3 可看出，用 DDPA 萃取 Co^{2+}和 Ni^{2+}时，它们的 $pH_{1/2}$(萃取率为 50%的平衡水相 pH 值)之差约为 1.82，而与 Cyanex 272 的 $pH_{1/2}$之差约为 2[14]，与 P507 的 $pH_{1/2}$之差约为 1.5[15]，因此，DDPA 对镍和钴的萃取分离系数应该比 P507 的高，略低于 Cyanex272 的。表 1 表明，经过二级萃取分离，10%的 DDPA 对钴镍的分离系数为 1.20×10^5；而在相同实验条件下，P507 和 Cyanex272 对钴镍的分离系数分别为 6.58×10^3 和 4.99×10^5 [15]。因此，表 1 和图 3 的结论得到了相互印证。比较 DDPA 和 Cyanex272 的分子结构可知[2]，DDPA 中烷基链的支链化程度稍低，空间位阻相对较小，因此，它对钴镍的分离系数比 Cyanex272 略低。

2.3.3 DDPA 萃取 Co^{2+}的饱和容量

实验条件：有机相为 10%DDPA+90%环己烷，水相为 0.02 mol/L 的 $CoSO_4$ 溶液，水相与油相的体积比为 1:1，平衡 pH= 5，硫酸盐为介质，混合时间为 5 min，萃取温度为 20 ℃。测得水相与油相的体积比为 1:1 时 DDPA 对钴的萃取饱和容量为 0.57 g/L。根据 KUCHEN 和 HERTEL[16]的观点，二烷基次膦酸类萃取剂与 Co^{2+}的络合结构如式(11)所示。



(11)

从式(11)可以看出，络合物中 Co^{2+}与萃取剂分子比为 1:2。在实际萃取过程中，有机相被络合的 Co^{2+}与萃取剂分子之比很难达到理论量 1:2。这是由于萃取剂分子中的烷基链(R_1，R_2)位阻造成的。烷基链的支链化程度越高，空间位阻就会越大，导致萃取剂与金属离子难以形成配合物，因此钴的饱和萃取容量也会越低。DDPA 分子中的 2 个烷基链都具有支链，但是支链化程度比 Cyanex272 中的 2 个支链(2, 4, 4−三甲基戊基)要小，因此，更有利于金属离子的萃取。而另一方面，由于 DDPA 的相对分子质量要高于 Cyanex272 的，从这一角度来讲，DDPA 的金属离子萃取饱和容量会低于 Cyanex272 的[17]。另外，二烷基次膦酸类萃取剂对金属离子的萃取饱和容量还与萃取剂浓度以及稀释剂的种类有关。由此可见，萃取剂对金属离子的萃取饱和容量由多种因素控制，在不同条件下应选择不同的萃取剂。

3 结论

1) 用自由基加成法制备 DDPA 萃取剂是可行的。分别用 DTBP、AIBN 和 BPO 3 种自由基作引发剂，其中 DTBP 效果最佳。使用 DTBP 作引发剂能够获得纯度较高的 DDPA 产品。

2) DDPA 萃取剂对 Co^{2+}、Ni^{2+}、Mn^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+}和 Cu^{2+}等多种离子都具有较好萃取能力，且在不同平衡 pH 下对各种离子的萃取能力不同，可根据此性质通过调节平衡 pH 的方法对不同离子进行萃取分离；DDPA 萃取剂对钴/镍的分离能力优于 P507 的，略低于 Cyanex272 的。

3) 产品 DDPA 可由工业副产品混合稀烃与廉价无毒的 NaH_2PO_2 经一步反应制得，避免有毒原料的使

用以及繁琐的操作步骤，因此成本远远低于同类进口产品—Cyanex272 的，具有较高的研究和推广价值。

REFERENCES

[1] DZIWINSKI E, SZYMANOWSKI J. Composition of Cyanex923, Cyanex925, Cyanex921 and TOPO[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1998, 16 (6): 1515−1525.

[2] RORBERTSON A J. Di-2, 4, 4-trimethylpentylphosphinic acid and its preparation: US, 4374780[P]. 1983-02-22.

[3] 储德清, 马根祥, 李德谦. Cyanex 923 对稀土元素硝酸盐的萃取[J]. 分析化学, 1998, 26(11): 1346−1349.
CHU De-qing, MA Gen-xiang, LI De-qian. Extraction of rare earth ions from nitrate medium with Cyanex 923[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1998, 26(11): 1346−1349.

[4] 王淀佐, 林 强, 蒋玉仁. 选矿与冶金药剂分子设计[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996: 134.
WANG Dian-zuo, LIN Qiang, JIANG Yu-ren. Molecular design of reagents for mineral and metallurgical processing[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996: 134.

[5] 王成彦, 王含渊, 江培海, 尹 飞, 陈永强. P204 萃取分离钴锰铁试验研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2006(5): 2−5.
WANG Cheng-yan, WANG Han-yuan, JIANG Pei-hai, YIN Fei, CHEN Yong-qiang. Study on separation of Mn and Fe from Co solution by using P204[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2006(5): 2−5.

[6] KAO H C, YEN P S, JUANG R S. Solvent extraction of La(Ⅲ) and Nd(Ⅲ) from nitrate solutions with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 119(2/3): 167−174.

[7] 黄小卫, 李建宁, 张永奇, 龙志奇, 王春梅, 薛向欣. P204-P507 在酸性硫酸盐溶液中对 Nd^{3+}和 Sm^{3+}的协同萃取[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 366−371.
HUANG Xiao-wei, LI Jian-ning, ZHANG Yong-qi, LONG Zhi-qi, WANG Chun-mei, XUE Xiang-xin. Synergistic extraction of Nd^{3+} and Sm^{3+} from sulfuric acid medium with D2EHPA-HEHEHP in kerosene[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(2): 366−371.

[8] 王成彦, 尹 飞, 王 忠, 陈永强. 低硫高硅低品位铜钴混合精矿的处理[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(S1): s47−s52.
WANG Cheng-yan, YIN Fei, WANG Zhong, CHEN Yong-qiang. Processing of low-grade copper and cobalt mixed concentrate with low sulfur and high silicon[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(S1): s47−s52.

[9] DEVI N B, NATHSARMA K C, CHAKRAVORTTY V. Separation and recovery of cobalt(Ⅱ) and nickel(Ⅱ) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272[J]. Hydrometallurgy, 1998, 49: 47−61.

[10] WILLIAMS R H, HAMILTON L A. Disubstituted phosphine oxides and disubstituted phosphinic acids. Ⅱ. The di-n-alkyl series[J]. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77: 3411−3412.

[11] HUANG R L, GOH S H, ONG S H. 自由基化学[M]. 穆光照, 甘礼骓, 陈敏为, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 69−76.
HUANG R L, GOH S H, ONG S H. Free radical chemistry[M]. MU Guang-zhao, GAN Li-zhui, CHEN Min-wei, transl. Shanghai: Shanghai Scientific &Technical Publishers, 1982: 69−76.

[12] 潘祖仁, 于在璋. 自由基聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983: 60−72.
PAN Zu-ren, YU Zai-zhang. Free radical polymerization[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1983: 60−72.

[13] TSAKIRIDIS P E, AGATZINI-LEONARDOU S. Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302[J]. Minerals Engineering, 2004, 17: 913−923.

[14] CYTEC. CYANEX272 extractant[R]. Woodland Park: Cytec Industries Inc, 2008.

[15] 王成彦, 胡福成. Cyanex272 在镍钴分离中的应用[J]. 有色金属, 2001, 53(3): 1−4.
WANG Cheng-yan, HU Fu-cheng. Application of Cyanex 272 to Co/Ni separation[J]. Nonferrous Metals, 2001, 53(3): 1−4.

[16] KUCHEN W, HERTEL H. Metal complexes of thiophosphinic and selenophosphinic acids[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1969, 8(2): 89−97.

[17] 居中军. 二烷基次膦酸的合成与萃取性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2009.
JU Zhong-jun. The study on synthesis and extraction performance of dialkyphosphinic acid[D]. Beijing: Tsinghua University, 2009.

(编辑　杨 华)