

文章编号 : 0253-9950(2006)03-0129-10

离子液体在金属离子萃取分离中的应用

沈兴海, 徐 超, 刘新起, 褚泰伟

北京大学 化学与分子工程学院 应用化学系 北京分子科学国家实验室, 北京 100871

摘要: 离子液体作为绿色溶剂是溶剂萃取分离金属离子方面研究的热点。介绍了以离子液体为溶剂时, 萃取分离各种金属离子的效果, 包括碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土及钢系金属, 以及核燃料后处理涉及的铀、钚及裂变产物等多种离子, 深入探讨了其萃取机理。展望了离子液体取代有毒、易挥发、易造成环境污染的有机溶剂的发展和前景。

关键词: 离子液体; 萃取; 分离; 金属离子

中图分类号: TL922 **文献标识码:** A

Ionic Liquids Used in Extraction and Separation of Metal Ions

SHEN Xing-hai, XU Chao, LIU Xin-qi, CHU Tai-wei

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), College of Chemistry and Molecular Engineering, Department of Applied Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: Ionic liquids as green solvents now have become a research hotspot in the field of separation of metal ions by solvent extraction. Experimental results of extraction of various metal ions with ionic liquids as solvents, including that of alkali metals, alkaline earths, transition metals rare earths and actinides are introduced. The extraction of uranium, plutonium and fission products that are involved in spent nuclear fuel reprocessing is also reviewed. The possible extraction mechanisms are discussed. Finally, the prospect of replacement of volatile and/or toxic organic solvents with environmentally benign ionic liquids for solvent extraction and the potency of applications of ionic liquids in solvent extraction are also commented.

Key words: ionic liquids; extraction; separation; metal ions

离子液体, 全名为室温离子液体 (RTILs: room temperature ionic liquids), 是一类室温或相近温度下完全由离子组成的有机液体化合物。其最早发现可以追溯到 1914 年, Walden^[1] 发现硝酸乙基铵 ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$) 的熔点只有 12 $^{\circ}\text{C}$ 。在很长一段时间里, 离子液体的研究进展缓慢, 但 1992 年 Wilkes 等^[2] 发现了一系列对水、空气稳定

且组成固定的离子液体后, 离子液体受到了世界各国科学家的极大关注, 得到了迅猛发展。

与其他溶剂相比, 离子液体具有很多特点^[3-5]。它无毒、无显著蒸气压、对环境友好、无可燃性、导电性好且电化学窗口宽、熔点低且液态区间宽、热稳定性好、可溶解多种有机物及无机物, 因而被誉为绿色溶剂。离子液体可用作很多有

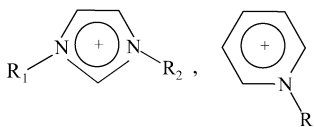
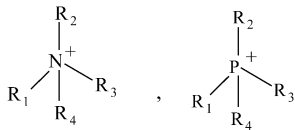
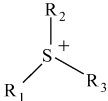
收稿日期: 2006-06-01

作者简介: 沈兴海 (1965—), 男, 江苏吴江人, 教授, 博士生导师, 应用化学专业。

机、无机及生物催化反应的介质试剂^[3,6-10]。
离子液体主要组成列入表 1。它由咪唑阳

离子、吡啶阳离子、季铵离子或季磷离子等阳离子
和无机阴离子组成。

表 1 常用离子液体的组成单元
Table 1 Composition of usual ionic liquids

阳离子 (Cation)	阴离子 (Anion)	水溶性 (Water-Solubility)
	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^- (\text{NTf}_2^-)$, PF_6^- , $\text{BR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$	水溶性差 (Bad)
	CF_3SO_3^- , BF_4^-	水溶性好 (Good)
	CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , NO_3^-	

离子液体由于其优越的电化学性质及较宽的电化学窗口^[11-13],在电化学领域的应用研究得到广泛重视^[14-15],特别是在那些对空气和水稳定的离子液体中进行金属电沉积的研究^[16],如金属 $\text{Cs}^{[17]}$, $\text{Ag}^{[18]}$, $\text{Ti}^{[19]}$, $\text{Ta}^{[20-21]}$, 半导体 $\text{Si}^{[22]}$, $\text{Ge}^{[23]}$ 等。离子液体还可以用作锂离子二次电池的电解液^[24-25]。

离子液体在分析化学上也有很好的应用^[26-27],如气相色谱的固定相^[28-29],高效液相色谱 (HPLC) 的流动相添加剂^[30-31],毛细管电泳的电解液^[32];离子液体也用于光谱分析,如用于激光解析电离质谱 (MALDI-MS)^[33-34],电喷雾电离质谱 (ESI-MS)^[35] 及电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)^[36];离子液体还用于气体传感器分析氧气^[37]。

在化学分离中,把超临界 CO_2 流体和离子液体两种绿色溶剂结合起来,实现了多种化合物的分离^[38-41]。离子液体可用于液相微萃取技术,已成功应用于环境中多环芳烃 (PAHs)、壬基酚等污染物的富集、分离和检测^[42-43];离子液体还可用于无机合成及分离纳米粒子^[44-48]、脱硫^[49-50]、润滑剂^[51]、从微生物发酵液中提取丁醇^[52] 及有机酸^[53]。

本文仅对离子液体用于金属离子的分离方面进行综述。

1 离子液体在金属离子分离方面的应用

金属离子的萃取分离是化学工业中一个较为成熟的分离方法。它基于不同金属离子所形成的化合物在互不相溶的两相中分配比的差异,使有些金属离子从水相进入有机相而达到与其他金属离子分离的目的。以离子液体代替有毒、易燃、易挥发的有机溶剂用于金属离子的萃取分离,不但可以得到较高的萃取分离效率,而且绿色环保,这无疑绿色化学研究的热点之一。

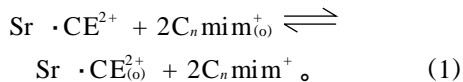
1.1 碱金属和碱土金属离子的萃取分离

目前采用离子液体萃取分离金属离子的研究,大部分是针对碱金属和碱土金属离子。碱金属^[37] Cs 及碱土金属^[90] Sr 是核燃料后处理中两种主要的高放射性裂变产物。1999 年 Dai 等^[54] 最早使用离子液体进行金属离子的萃取研究。他们用离子液体作溶剂,以二环己基 18 冠 6 (dicyclohexyl-18-crown-6, DCH18C6) 为萃取剂,从 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中萃取 Sr^{2+} 。结果发现,用离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ($[\text{C}_n\text{mim}]$ 为 1-烷基-3-甲基咪唑阳离子 (1-alkyl-3-methylimidazolium), n 代表烷基链长度。其结构参见表 1) 作溶剂, Sr^{2+} 在两相的分配比 $D(\text{Sr})$ 高达 1.1×10^4 , 比同条件下

以甲苯作溶剂的分配比大了近4个数量级。

Visser 等^[55]使用离子液体 $C_n\text{mimPF}_6$ ($n=4, 6, 8$) 作溶剂,研究了3种不同的冠醚 18 冠 6 (18-crown-6, 18C6)、DCH18C6 和 4,4'-(5')-二-(叔丁基环己基)18 冠 6 (4,4'-(5')-di-(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6, Dtb18C6) 作萃取剂时对金属离子 Sr^{2+} , Na^+ 及 Cs^+ 的萃取。3种冠醚中, Dtb18C6 的萃取能力最强, $D(\text{Sr}) = 105$, 这是因为其疏水性最强。Dtb18C6 萃取3种离子的选择性为 $\text{Sr}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$ 。他们还研究了水相中 HNO_3 浓度对萃取的影响, HNO_3 浓度从 0.001 mol/L 增大到 1 mol/L, 金属离子的分配比逐渐下降。而 HNO_3 浓度进一步增加时, 金属离子分配比反而增大。不过需要注意的是, 离子液体阴离子 PF_6^- 在高浓度 HNO_3 环境中会被氧化成 PO_4^{3-} 。

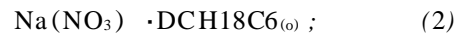
离子液体萃取体系所表现出不同于一般分子有机溶剂体系的行为, 表明离子液体萃取体系可能有不同于常规萃取体系的萃取机理。Dietz 等^[56]报道了用离子液体 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 为溶剂, 以 DCH18C6 为萃取剂, 从 HNO_3 介质中萃取 Sr^{2+} 的阳离子交换机理。实验发现, Sr^{2+} 分配比随 HNO_3 浓度增加而减小, 随咪唑基烷基链长度减小 (即咪唑基的疏水性减小) 而增加。提出以下机理:



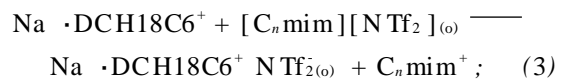
即金属离子和冠醚 (CE) 形成的阳离子复合物和离子液体的阳离子 $C_n\text{mim}^+$ 交换, 水相中阴离子没有显著作用。在 $[C_5\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中, 使用 0.1 mol/L DCH18C6, 分别萃取 0.030, 0.040, 0.050 mol/L $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 后, 此时水相中 $C_5\text{mim}^+$ 浓度分别为 0.066, 0.082, 0.093 mol/L, 这与阳离子交换机理的 1:2 计量比符合得很好。Jensen 等^[57]进一步利用扩展 X 射线吸收精细结构方法 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 验证了上述体系的阳离子交换机理。

Dietz 等^[58]后来发现阳离子交换并不是离子液体体系的唯一机理, 他们提出了离子液体体系萃取金属离子时的三重模式, 即对同一基本体系, 改变实验条件, 如 pH、离子液体疏水性等, 萃取的机理会发生变化。Dietz 等用离子液体 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ($n=5, 10$) 作溶剂, DCH18C6 为萃取剂萃取 Na^+ 。三重萃取机理为:

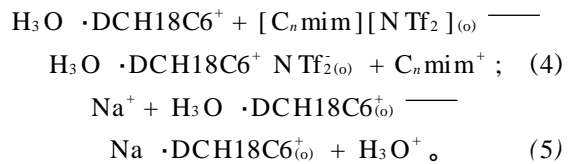
第 1 种是中性复合物萃取模式:



第 2 种是阳离子交换方式:



第 3 种是另外一种阳离子交换:



第 3 种机理比较特殊, 是以冠醚为媒介的 $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ 离子交换机理, 即在较高硝酸浓度 (大于 1 mol/L) 下, DCH18C6 可以与溶液中的水合氢离子 H_3O^+ 形成加合物, 然后与离子液体的阳离子进行离子交换, 进入到离子液体相中; 当体系中加入金属离子后, 金属离子进一步与 DCH18C6 $\cdot (\text{H}_3\text{O}^+)$ 加合物中的 H_3O^+ 进行阳离子交换, 进入离子液体相, 实现金属离子的萃取。

以上 3 种机理在萃取过程中可能同时存在, 哪种机理起主要作用取决于体系的 HNO_3 浓度和离子液体阳离子的疏水性。例如, 当 $C_n\text{mim}^+$ 疏水性增加 (n 增大) 时, 其进入水相难度增加, 萃取可能以中性复合物机理为主。而当体系 HNO_3 浓度大的时候, 可能采用第 3 种机理, 先形成 H_3O^+ 与 DCH18C6 的加合物。需要指出的是, 第 2 种和第 3 种机理都会带来离子液体本身的损失, 第 1 种机理起作用时, 虽然可避免离子液体的损失, 但萃取分配比相对要低。

在传统的液-液萃取中, 常会利用协同效应。Stepinski 等^[59]第一次报道了离子液体萃取金属离子的协同效应。他们用 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 作溶剂, DCH18C6 为萃取剂, TBP 为协萃剂, 萃取 Sr^{2+} 离子。实验发现, DCH18C6 和 TBP 对 Sr^{2+} 有协萃效应。

离子液体自身的结构对体系的萃取性能亦有影响。Chun 等^[60]用改进的合成方法制备了一系列 $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ 离子液体 ($n=4, 5, 6, 7, 8, 9$) 对碱金属离子进行萃取研究。实验发现, 离子液体对金属离子的萃取能力很弱, 且随着离子液体阳离子侧链增长, 萃取能力迅速下降。萃取的选择性顺序为 $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$, 这个顺序和相应碱金属离子的疏水性一致。当加入萃取剂 DCH18C6 后, 体系对金属离子的萃取能力大大增强, 离子被萃取的选择性顺序为 $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, 这个顺序反应了这些离子和

DCH18C6 结合能力的强弱。Dietz 等^[61]使用一系列 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 离子液体 ($n = 5, 6, 8, 10$) 作溶剂, 同样以 DCH18C6 为萃取剂, 从 Sr^{2+} 的 HNO_3 溶液中萃取 Sr^{2+} 。实验发现随着离子液体阳离子侧链的增长, 其萃取机理也随之改变。从 $n = 5$ 时的阳离子交换机理慢慢过渡到 $n = 10$ 时的中性复合物萃取机理。这种机理的转变可以通过进入到有机相的 Sr^{2+} 和 NO_3^- 的摩尔比, $D(\text{Sr})$ 和 HNO_3 浓度的关系以及 EXAFS 的分析结果反映出来。Luo 等^[62]使用侧链长度不同的离子液体 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6, 8$) 与不同萃取剂 (DCH18C6 或 *N*-烷基-氮杂 18 冠 6 (*N*-alkyl-aza-18C6)) 进行组合萃取 Sr^{2+} , Cs^+ , K^+ , Na^+ 等金属离子时, 不同组合可以得到不同的萃取效率和离子选择性。

Heitzman 等^[63]将离子液体 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 的阳离子 3 位上的烷基氟化, 得到疏水性更强的离子液体 $[\text{F}-C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, 从而达到改变离子液体萃取机理的目的, 使机理从离子交换模式向中性复合物萃取模式转变。但也由此带来萃取效率的损失 (金属离子的分配比下降), 因此实用价值不大。

在离子液体体系中, 针对 Cs 的萃取分离研究较少, Luo 等^[64]使用离子液体 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8$) 为溶剂, 以杯 [4]-双叔辛基苯并冠 (Calix[4]arene-bis(tert-octylbenzo-crown-6), BOBCalixC6) 为萃取剂从水相中萃取 Cs^+ 。当离子液体中没有萃取剂存在时, Cs^+ 的分配比非常低。加入萃取剂后, Cs^+ 的分配比随之增大, 且随着 BOBCalixC6 浓度的增加而增加。水相中低浓度的 HNO_3 (小于 0.1 mol/L) 对金属离子分配比没有影响, 但当其浓度大于 0.1 mol/L 时, 分配比迅速下降。他们还研究了 K^+ , Na^+ , Sr^{2+} 等离子对萃取 Cs^+ 的影响。结果表明, Na^+ 和 Sr^{2+} 基本不参与竞争, 对 Cs^+ 萃取没有影响, 但 K^+ 对萃取有较大影响。 Cs^+ 对 K^+ 的选择性 (3.94 ~ 68.7) 比用常规溶剂 (如 1,2-二氯乙烷) 时的选择性低, 这可能是因为离子液体的极性较大的缘故。

在用离子液体的萃取体系中, 如何把金属离子从离子液体中再分离出来即如何反萃是个难题^[65]。上面介绍的相关研究中, 都没有涉及反萃问题。但由于离子液体的电化学性能良好, 因此有可能用电化学沉积法分离金属离子以解决反萃问题。Hussey^[66]发现咪唑类离子液体的电化学窗口不够大, 无法在其中对 Cs^+ 和 Sr^{2+} 进行电化

学还原。他们研究了用季胺型离子液体 $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ 作溶剂, 用 BOBCalixC6 作萃取剂萃取 Cs^+ 及用 DCH18C6 作萃取剂萃取 Sr^{2+} 。不仅萃取效率高, 而更重要的是 $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ 的阴极极限电位要比 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 低 0.6 V 左右, 足以进行 Cs^+ 和 Sr^{2+} 的电化学还原。即使 Cs^+ 和 Sr^{2+} 在与萃取剂结合状态下, 依然能被有效地从离子液体中还原出来。体系的电化学还原的效率, 能够将 Cs 和 Sr 沉积完全。另外, 由于 Cs^+ 和 Sr^{2+} 的还原电势有一定差别, 预计可以通过电化学方法将它们分步沉积分离。

实现对金属离子的反萃还可从萃取剂入手。Luo^[62]等在离子液体 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 体系中, 用 *N*-alkyl-Aza-18C6 作萃取剂萃取 Sr^{2+} 和 Cs^+ , 控制溶液的 pH 值, 可以有效地对金属离子进行萃取或反萃。当 pH 值比较低时, 氮杂冠醚的氮原子被质子化, 带上正电荷, 从而排斥结合的金属离子达到反萃效果。实验结果表明, 当反萃液 pH 值约为 2 时, 98% 的 Sr 或者 Cs 能被有效反萃。在碱性条件下使得氮杂冠醚去质子化后, 能够将其重新利用, 萃取效率没有明显改变。而离子液体在使用 3 个循环后, NMR 分析结果显示其组成没有变化。*N*-alkyl-aza-18C6 不仅使得金属离子反萃方便, 其萃取效率也非常高, 在 1 mL $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中, 使用 0.1 mol/L *N*-octyl-aza-18C6 从 10 mL 含 1.5 mmol/L Sr^{2+} 的溶液中萃取 Sr 时, $D(\text{Sr})$ 可达 1000, 与 DCH18C6 在相同条件下的萃取能力相当。

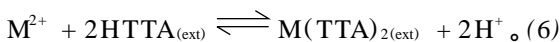
1.2 过渡金属离子的萃取分离

在用离子液体作溶剂的金属离子的萃取过程中, 关键是如何使金属离子形成疏水基团而进入离子液体相。Visser 等^[67]用离子液体 $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ ($n = 4, 6$) 作溶剂, 使用各种有机或无机萃取剂对 Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 及 Fe^{3+} 等金属离子进行萃取。用 1-(吡啶偶氮)-2-萘酚 (1-(pyridylazo)-2-naphthol, PAN) 和 1-(噻唑偶氮)-2-萘酚 (1-(thiazolylazo)-2-naphthol, TAN) 为萃取剂时, 随着 pH 的增大, 金属离子分配比逐渐增大。这是因为在 pH 较大时, 两种萃取剂都去质子化, 变成阴离子, 与金属阳离子结合成疏水的配合物。此时萃取的离子选择性顺序为 $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Cd} > \text{Ni}$ 。萃取剂和金属离子间结合的计量关系都是 2 : 1, 因此除 Fe^{3+} 外, 萃取剂和其他几种金属离子都形成中性复合物。另外, 他们还研究了

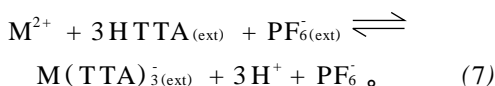
CN⁻, OCN⁻, SCN⁻ 及卤离子等无机阴离子对金属离子的萃取。这些阴离子能够取代和金属离子结合的水分子, 然后与金属离子形成疏水性配位离子, 从而增加了萃取分配比, 例如 I⁻ 作萃取剂萃取 Hg²⁺ 时, Hg²⁺ 的分配比达到 520。

Wei 等^[68] 用 [C₄mim][PF₆] 作溶剂, 以双硫腙 (dithizone) 为萃取剂萃取 Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Ag⁺, Cu²⁺ 等金属离子。在 pH 较低时, 双硫腙以分子状态存在, 萃取的效率很低。随着 pH 的升高, 双硫腙变成阴离子状态, 与金属阳离子形成亲离子液体相的中性配合物, 可以有效地进入离子液体。萃取不同金属离子时萃取效率对 pH 的响应不同, 可以利用这个特点进行金属离子的分步萃取。例如在 pH = 1.9 时, 萃取相同浓度 Ag⁺ 和 Pb²⁺ 的混合物, 92% 的 Ag⁺ 被萃取, 而此时 Pb²⁺ 基本没有被萃取。另外, 由于在此萃取体系中, 萃取效率受 pH 影响大, 可用控制 pH 来反萃金属离子, 且离子液体的循环使用性能良好。例如用双硫腙为萃取剂, 从 pH = 6.5 的 20 μg/mL Pb²⁺ 的水溶液中萃取 Pb²⁺ 到离子液体中, 然后用 0.1 mol/L HNO₃ 进行反萃, 如此循环 5 次后, 体系的萃取能力基本没有变化。

Hirayama^[69] 等报道了用 [C_nmim][PF₆] (n = 4, 6, 8) 作溶剂, 以 2-噻吩甲酰三氟丙酮 (2-thienyltrifluoroacetone, HTTA) 为萃取剂萃取 Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 等金属离子。此体系比一般有机溶剂作溶剂时, 对金属离子的萃取能力更强 (Cu²⁺, Pb²⁺ 除外)。同样, pH 对萃取有重要影响。随着 pH 的升高, 此体系对金属离子的萃取率提高。使用酸性较强的溶液可以对萃取到离子液体中的金属离子进行反萃。文中使用 1 mol/L HNO₃ 溶液进行反萃时, 反萃效率高达 95% 以上。他们研究分析了 lg D_M (下标 M 表示金属离子) 和 pH (固定 HTTA 浓度) 以及 lg D_M 和 lg c (HTTA) 的关系, 从而得出萃取机理。对于 Ni²⁺, Cu²⁺ 和 Pb²⁺, 萃取剂 HTTA 与金属离子形成中性复合物 M(TTA)₂, 萃取过程为:



对于 Mn²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 形成的复合物为 M(TTA)₃, 萃取过程为阴离子交换模式:



其中 (ext) 代表萃取相。

Vidal 等^[70] 研究了离子液体 [C_nmim][BF₄]

体系对 Zn²⁺, Cu²⁺ 等金属离子的萃取。[C_nmim][BF₄] 离子液体在 n = 4, 6 时, 其在水中的溶解度很大, 不适合作为萃取相使用。当 n = 8, 10 时疏水性增强, 可有效地和水体形成两相, 而且粘度比相应的 [C_nmim][PF₆] 更小。若在水相中加入 Cl⁻, I⁻ 或其它阴离子, 由于能与 Zn²⁺, Cu²⁺ 形成配合物, 比原来的水合金属离子疏水性强, 因此离子液体对这些金属离子的萃取效率增加。当体系中有大于 3 mol/L 的 NaCl 存在时, [C₈mim][BF₄] 对 Zn²⁺ 的萃取率达到 99% 左右。此时金属离子的存在状态是 ZnCl₄²⁻。萃取机理可能通过阴离子交换模式进行, 亲水性更强的 BF₄⁻ 离子易被交换到水中, 这也部分说明了含 BF₄⁻ 的离子液体比含 PF₆⁻ 的离子液体的萃取能力更强的原因。

在上面所介绍的萃取体系中, 离子液体本身对金属离子的萃取能力都很弱, 需要添加萃取剂以提高萃取效率。Visser 等^[65,71] 采用了一种新的思路, 利用离子液体结构的可修饰性, 合成出一系列自身对特定离子具有较强萃取能力的离子液体 (task-specific RTILs)。他们在咪唑基阳离子 1 位或 3 位接上含有硫脲、硫醚、尿素等对特定离子具有较强配位能力的基团, 然后与 PF₆⁻ 阴离子形成离子液体。这些新型的离子液体可以单独使用, 也可以与 [C₄mim][PF₆] 组成混合溶剂使用。将它们用于萃取 Hg²⁺ 或 Cd²⁺ 离子时, 可以得到较高的分配比。需要指出的是, 这些离子液体的热稳定性相对于 [C₄mim][PF₆] 稍差, 一般分解温度要低于 100 °C。同时, 它们的粘度相对较大, 限制了其使用。Holbery 等^[72] 以乙二醇单元将两个咪唑基阳离子链接起来, 然后与 Cl⁻, PF₆⁻, NTf₂⁻ 等阴离子形成离子液体。这种离子液体用于萃取 Hg²⁺ 时, 可以得到非常高的分配比。而且酸度改变, 对 Hg²⁺ 的萃取效率影响很大, 可以利用酸度的变化对 Hg²⁺ 进行反萃。

目前用于金属离子萃取的离子液体一般都含有卤素 (特别是氟元素), 以增加其疏水性, 但卤素的存在具有潜在的环境污染问题。因此开发不含卤素的离子液体用于金属离子萃取分离对于未来的应用很重要。Tsukatani 等^[73] 合成了两种不含卤素的离子液体十二烷基硫酸四辛基铵 (tetraoctylammonium dodecylsulfate, [TOctA][DS]) 和十二烷基苯磺酸四辛基铵 (tetraoctylammonium dodecylbenzenesulfate, [TOctA][DBS]), 它们的熔点分别为 20 °C 和 -10 °C, 密度比水轻, 热稳定

性良好,最高稳定温度分别达到 254 和 244 。其在水中的溶解度与在咪唑基离子液体中的相当,因此可以作为疏水性离子液体在萃取中使用。当不加萃取剂时, [TOctA] [DS] 对于 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 等过渡金属离子的萃取能力很弱,而 [TOctA] [DBS] 对这些金属离子的萃取效率为 5 % ~ 50 %。若加入 HTTA 为萃取剂,对各种金属离子的萃取效率比使用硝基苯,氯仿等常规溶剂体系时高。萃取的选择性顺序为: $Cu \gg Ni > Co > Zn > Cd > Mn$ (对 Pb 的萃取选择性难以判断)。这个顺序与 [C_n mim] [PF_6] 体系中的相似。

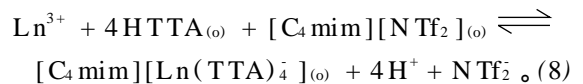
1.3 稀土金属离子和铜系金属离子的萃取分离

稀土和铜系金属离子的提取和分离是核燃料后处理工艺的重要内容,离子液体在其中的应用也是各国研究的热点之一。Visser 等^[74]用 [C_4 mim] [PF_6] 作溶剂,以氨基甲酰基甲基氧膦 (octyl (phenyl)-*N,N*-diisobutylcarbonylmethyl phosphine oxide, CMPO) 和磷酸三丁酯 (tri-*n*-butyl phosphate, TBP) 作萃取剂从酸性溶液中萃取 Am^{3+} , Pu^{4+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} 等离子,在相同条件下,其分配比要比使用正十二烷为溶剂高 1 个数量级,且分配比随着水相 HNO_3 浓度的增加而增大。但离子液体的阴离子 PF_6 对硝酸的稳定性欠佳,高酸度下会被氧化成 $PO_3^{\cdot-}$,此外,CMPO 在 [C_4 mim] [PF_6] 中最大溶解度只有 0.1 mol/L,限制了其使用效率。

Nakashima 等^[75-76]用 [C_4 mim] [PF_6] 或 [C_4 mim] [$N Tf_2$] 作溶剂,以 CMPO 作萃取剂从硝酸盐溶液中萃取稀土金属离子,萃取效率比用正十二烷溶剂体系高很多。例如,用正十二烷作溶剂,从 0.1 mol/L Ce^{3+} 的溶液中萃取 90 % 的 Ce^{3+} ,需要使用 50 mmol/L CMPO,而用离子液体作溶剂,只要 3 mmol/L CMPO 就能够达到相同的萃取效率,而且对金属离子的选择性也优于正十二烷溶剂体系。离子液体的阴离子种类对萃取效率也有影响, [C_4 mim] [$N Tf_2$] 作溶剂比 [C_4 mim] [PF_6] 的萃取效率要高。研究发现,萃取时金属离子和 CMPO 的计量比是 1 : 3,即形成 $Ln(CMPO)_3^{3+}$ 配离子,萃取通过阳离子交换机理进行。另外,他们还研究了反萃问题,用 0.1 mol/L 柠檬酸,0.4 mol/L 蚁酸 (formic acid),0.4 mol/L 水合肼 (hydrazine hydrate) 的混合溶液作反萃剂,对 Ce^{3+} , Eu^{3+} , Y^{3+} 等金属离子的反萃效

率约高达 100 %,且进行萃取、反萃 4 次循环后,其萃取效率没有明显改变。

Jensen 等^[77]报道了以离子液体 [C_4 mim] [$N Tf_2$] 为溶剂,以 HTTA 为萃取剂,萃取 Eu^{3+} , Nd^{3+} 等金属离子时的阴离子交换机理。萃取时萃合物并不是 $Ln(TTA)_3(H_2O)_n$ 或 $Ln(TTA)_3(HTTA)$ 中性复合物,而是 $Ln(TTA)_4$ 配离子与离子液体中的阴离子 $N Tf_2$ 进行离子交换而进入离子液体, [$N Tf_2$] 被交换到水相中。萃取机理为:



文中进一步对萃取后的离子液体相的结构进行了讨论。高能 X 射线散射 (HES) 及分子动力学模拟的结果表明,萃取后的离子液体相的结构没有很大的变化,未出现局部的有序化现象,说明离子液体的有序化不是推动萃取进行的主要动力。虽然 $Ln(TTA)_4$ 取代了部分 [$N Tf_2$] 的位置,变成离子液体的一个部分,但是 [C_4 mim] 离子没有受到太大影响,没有出现聚集现象。另外,他们还讨论了利用改变介质酸度进行反萃的可能性。萃取后的离子液体相与 0.01 ~ 0.1 mol/L $HN Tf_2$ 溶液接触, $Ln(TTA)_4$ 可以被 [$N Tf_2$] 重新交换出来。

对于萃取前后金属离子配位环境的研究有利于揭示萃取过程中的机理,Visser 等^[78]研究了在离子液体 [C_4 mim] [PF_6] 或 [C_8 mim] [$N Tf_2$] 和常规溶剂正十二烷中,使用 CMPO 萃取 UO_2^{2+} 前后 UO_2^{2+} 离子的配位情况。EXAFS 检测发现,在正十二烷体系中, UO_2^{2+} 以 $UO_2(NO_3)_2$ (CMPO)₂ 的状态存在。而在离子液体体系中,存在状态为 $UO_2(NO_3)(CMPO)^+$,萃取机理为阳离子交换。Cocalia 等^[79]用离子液体 [C_{10} mim] [$N Tf_2$] 作溶剂,以二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸 (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid, Cyanex-272) 或二(2-乙基己基)磷酸 (bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid, DEHPA) 为萃取剂萃取 UO_2^{2+} , Am^{3+} , Nd^{3+} 和 Eu^{3+} 等离子时,发现其萃取机理与用正十二烷作溶剂时基本一致且萃取效率相当。另外,根据实验数据可以推断出 UO_2^{2+} 在离子液体相中被两个 Cyanex 272 的二聚体配位,而 Am^{3+} 则被 3 个 Cyanex 272 的二聚体配位。在离子液体体系和一般分子溶剂(如正十二烷)中,萃取金属离子采用相同的机理进行,这对于发展离子液体萃取体系很有意义,可以选择更合适更有效的萃取剂和离子液体,避免离子液体自身组分的流

失,更加符合绿色化学发展的方向。

2 研究展望

离子液体是一种很有前途的绿色溶剂,其应用于金属离子萃取分离的研究虽然才几年的时间,但已受到人们的广泛关注。我们认为更深入的研究应该从以下几个方面入手:

(1) 研究合成新的离子液体并完善离子液体的“绿色”性能。例如,对离子液体的阳离子或阴离子进行功能化修饰,寻找不同阴阳离子的搭配等等。目前的离子液体体系的研究都存在缺陷。例如,金属离子的萃取大都以离子交换的形式进行,通过离子交换,离子液体的一部分(阴离子或者阳离子)进入到水相中,由此造成离子液体本身的损失。另外,还应加强对离子液体的毒理学研究。

(2) 萃取剂的筛选。除了特殊功能的离子液体外,离子液体在液-液萃取中的应用主要是作为萃取溶剂。与一般有机溶剂相比,离子液体是用离子溶剂代替分子溶剂。因此有必要按照不同的萃取体系选择或合成符合特殊要求的萃取剂。

(3) 反萃方法的研究。离子液体用于萃取分离中反萃是一个难点。只有解决了反萃问题,才能解决离子液体的循环使用,并真正符合溶剂萃取的要求。解决反萃问题可以从寻找有效的反萃剂及简便可行的反萃方法入手。由于离子液体良好的电化学性能,金属离子的电化学沉积可作为一条有效可行的途径。

(4) 萃取机理的深入研究。目前对于离子液体用于溶剂萃取的机理研究仍处于初步阶段。机理的阐述有利于从源头上找到改进的方法和手段。另外,采用量子化学、分子力学、分子动力学及蒙特卡罗方法对离子液体萃取体系进行分析和模拟^[80-81],从而得到更多信息,对萃取体系的优化和设计具有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] Walden P. Molecular Weights and Electrical Conductivity of Several Fused Salts[J]. Bull Acad Imper Sci(St Petersburg), 1914, 405-422.
- [2] Wilkes J S, Zaworotko M J. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids[J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1992, 13: 965-977.
- [3] 李汝雄. 绿色溶剂-离子液体的合成与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004: 20-27.
- [4] Rogers R D, Seddon K R. Ionic Liquids - Solvents of the Future[J]. Science, 2003, 302(5 646): 792-793.
- [5] Welton T. Room Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis[J]. Chem Rev, 1999, 99(8): 2 071-2 084.
- [6] Wasserscheid P, Keim W. Ionic Liquids - New "Solutions" for Transition Metal Catalysis [J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(21): 3773-3789.
- [7] Sheldon R. Catalytic Reactions in Ionic Liquids [J]. Chem Commun, 2001, 23: 2 399-2 407.
- [8] Zhao D B, Wu M, Kou Y, et al. Ionic Liquids: Applications in Catalysis[J]. Catal Today, 2002, 74(1-2): 157-189.
- [9] Welton T. Ionic Liquids in Catalysis[J]. Coord Chem Rev, 2004, 248(21-24): 2 459-2 477.
- [10] Gordon C M. New Developments in Catalysis Using Ionic Liquids[J]. Appl Catal A: General, 2001, 222(1-2): 101-117.
- [11] Buzzeo M C, Hardacre C, Compton R G. Extended Electrochemical Windows Made Accessible by RTIL Organic Solvent Electrolyte Systems [J]. Chem Phys Chem, 2006, 7(1): 176-180.
- [12] Nishida T, Tashiro Y, Yamamoto M. Physical and Electrochemical Properties of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate for Electrolyte[J]. J Fluorine Chem, 2003, 120(2): 135-141.
- [13] Ito K, Nishina N, Ohno H. Enhanced Ion Conduction in Imidazolium-Type Molten Salts [J]. Electro Acta, 2000, 45(8-9): 1 295-1 298.
- [14] Buzzeo M C, Evans R G, Compton Richard G. Non-Haloaluminate Room Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry —A Review [J]. Chem Phys Chem, 2004, 5(8): 1 106-1 120.
- [15] Endres F. Ionic Liquids: Promising Solvents for Electrochemistry[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2004, 218(2): 255-284.
- [16] El Abedin S Z, Endres F. Electrodeposition of Metals and Semiconductors in Air and Water-Stable Ionic Liquids[J]. Chem Phys Chem, 2006, 7(1): 58-61.
- [17] Chen P Y, Hussey C L. Electrodeposition of Cesium at Mercury Electrodes in the Tri-1-Butylmethylammonium Bis((Trifluoromethyl) Sulfonyl) Imide Room-Temperature Ionic Liquid[J]. Electro Acta, 2004, 49(28): 5 125-5 138.
- [18] He P, Liu H T, Li Z Y, et al. Electrochemical Deposition of Silver in Room Temperature Ionic

- Liquids and Its Surface-Enhanced Raman Scattering Effect[J]. *Langmuir*, 2004, 20(23): 10 260-10 267.
- [19] Mukhopadhyay I, Aravinda C L, Borissov D, et al. Electrodeposition of Ti From TiCl_4 in the Ionic Liquid 1-Methyl-3-Butyl-Imidazolium Bis (Trifluoromethyl Sulfone) Imide at Room Temperature: Study on Phase Formation by in Situ Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy [J]. *Electro Acta*, 2005, 50(6): 1 275-1 281.
- [20] El Abedin S Z, Farag H K, Moustafa E M, et al. Electroreduction of Tantalum Fluoride in a Room Temperature Ionic Liquid at Variable Temperatures[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7(11): 2 333-2 339.
- [21] El Abedin S Z, Welz-Biermann U, Endres F. A Study on the Electrodeposition of Tantalum on Ni-Ti Alloy in an Ionic Liquid and Corrosion Behaviour of the Coated Alloy[J]. *Electrochem Commun*, 2005, 7(9): 941-946.
- [22] El Abedin S Z, Borissenko N, Endres F. Electrodeposition of Nanoscale Silicon in a Room Temperature Ionic Liquid [J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6(5): 510-514.
- [23] Endres F, El Abedin S Z. Electrodeposition of Stable and Narrowly Dispersed Germanium Nanoclusters From an Ionic Liquid[J]. *Chem Commun*, 2002, 8: 892-893.
- [24] Fung Y S, Zhou R Q. Room Temperature Molten Salt as Medium for Lithium Battery[J]. *J Power Sources*, 1999, 81: 891-895.
- [25] Garcia B, Lavallee S, Perron G, et al. Room Temperature Molten Salts as Lithium Battery Electrolyte [J]. *Electro Acta*, 2004, 49(26): 4 583-4 588.
- [26] Pandey S. Analytical Applications of Room Temperature Ionic Liquids: A Review of Recent Efforts [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 556(1): 38-45.
- [27] Liu J F, Jonsson J A, Jiang G B. Application of Ionic Liquids in Analytical Chemistry [J]. *Trend Anal Chem*, 2005, 24(1): 20-27.
- [28] Armstrong D W, He L F, Liu Y S. Examination of Ionic Liquids and Their Interaction With Molecules, When Used as Stationary Phases in Gas Chromatography[J]. *Anal Chem*, 1999, 71(17): 3 873-3 876.
- [29] Anderson J L, Armstrong D W. High-Stability Ionic Liquids. A New Class of Stationary Phases for Gas Chromatography [J]. *Anal Chem*, 2003, 75(18): 4 851-4 858.
- [30] Stalcup A M, Cabovska B. Ionic Liquids in Chromatography and Capillary Electrophoresis [J]. *J Liq Chromatogr Relat Technol*, 2004, 27(7-9): 1 443-1 459.
- [31] Xiao X H, Zhao L, Liu X, et al. Ionic Liquids as Additives in High Performance Liquid Chromatography: Analysis of Amines and the Interaction Mechanism of Ionic Liquids [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 519(2): 207-211.
- [32] Yanes E G, Gratz S R, Baldwin M J, et al. Capillary Electrophoretic Application of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium-Based Ionic Liquids [J]. *Anal Chem*, 2001, 73(16): 3 838-3 844.
- [33] Mank M, Stahl B, Boehm G. 2,5-Dihydroxybenzoic Acid Butylamine and Other Ionic Liquid Matrixes for Enhanced MALDFMS Analysis of Biomolecules [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(10): 2 938-2 950.
- [34] Bungert D, Bastian S, Heckmann-Pohl D M. Screening of Sugar Converting Enzymes Using Quantitative MALDF ToF Mass Spectrometry [J]. *Biotechnol Lett*, 2004, 26(13): 1 025-1 030.
- [35] Zhao D B. Analysis of Ionic Liquids and Dissolved Species by Electrospray Ionization MS [J]. *Aust J Chem*, 2004, 57(5): 509-509.
- [36] Whitehead J A, Lawrance G A, McCluskey A. Analysis of Gold in Solutions Containing Ionic Liquids by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. *Aust J Chem*, 2004, 57(2): 151-155.
- [37] Wang R, Okajima T, Kitamura F, et al. A Novel Amperometric O_2 Gas Sensor Based on Supported Room-Temperature Ionic Liquid Porous Polyethylene Membrane-Coated Electrodes [J]. *Electroanal*, 2004, 16(1-2): 66-72.
- [38] Mekki S, Wai C M, Billard I, et al. Extraction of Lanthanides From Aqueous Solution by Using Room-Temperature Ionic Liquid and Supercritical Carbon Dioxide in Conjunction [J]. *Chem Eur J*, 2006, 12(6): 1 760-1 766.
- [39] Blanchard L A, Brennecke J F. Recovery of Organic Products From Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(1): 287-292.
- [40] Solinas M, Pfaltz A, Cozzi P G, et al. Enantioselective Hydrogenation of Imines in Ionic Liquid/Carbon Dioxide Media [J]. *J Am Chem Soc*, 2004,

- 126(49) : 16 142-16 147.
- [41] Zhao G Y, Jiang T, Wu W Z, et al. Electro-Oxidation of Benzyl Alcohol in a Biphasic System Consisting of Supercritical CO₂ and Ionic Liquids[J]. *J Phys Chem*, 2004, 108(34) : 13 052-13 057.
- [42] Liu J F, Jiang G B, Chi Y G, et al. Use of Ionic Liquids for Liquid-Phase Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [J]. *Anal Chem*, 2003, 75(21) : 5 870-5 876.
- [43] Liu J F, Chi Y G, Jiang G B, et al. Ionic Liquid-Based Liquid-Phase Microextraction, a New Sample Enrichment Procedure for Liquid Chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1026(1-2) : 143-147.
- [44] Antonietti M, Kuang D B, Smarsly B, et al. Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(38) : 4 988-4 992.
- [45] Zhou Y. Recent Advances in Ionic Liquids for Synthesis of Inorganic Nanomaterials[J]. *Curr Nanosci*, 2005, 1(1) : 35-42.
- [46] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, et al. Ionic Liquids and Eutectic Mixtures as Solvent and Template in Synthesis of Zeolite Analogues [J]. *Nature*, 2004, 430(7003) : 1 012-1 016.
- [47] Kavan L, Dunsch L, Kataura H. Electrochemical Tuning of Electronic Structure of Carbon Nanotubes and Fullerene Peapods [J]. *Carbon*, 2004, 42(5-6) : 1 011-1 019.
- [48] Wei G T, Yang Z S, Lee C Y, et al. Aqueous-Organic Phase Transfer of Gold Nanoparticles and Gold Nanorods Using an Ionic Liquid [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(16) : 5 036-5 037.
- [49] Bosmann A, Datsevich L, Jess A, et al. Deep Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction With Ionic Liquids [J]. *Chem Commun*, 2001, 23 : 2 494-2 495.
- [50] Lo W H, Yang H Y, Wei G T. One-Pot Desulfurization of Light Oils by Chemical Oxidation and Solvent Extraction With Room Temperature Ionic Liquids [J]. *Green Chem*, 2003, 5(5) : 639-642.
- [51] Ye C F, Liu W M, Chen Y X, et al. Room Temperature Ionic Liquids: A Novel Versatile Lubricant [J]. *Chem Commun*, 2001, 21 : 2 244-2 245.
- [52] Fadeev A G, Meagher M M. Opportunities for Ionic Liquids in Recovery of Biofuels [J]. *Chem Commun*, 2001, 03 : 295-296.
- [53] Klasson K T, Ridenour W B, Davison B H, et al. Direct Capture of Organic Acids From Fermentation Media Using Ionic Liquids: ORNL/ TM-2004/ 192[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 2004.
- [54] Dai S, Ju Y H, Barnes C E. Solvent Extraction of Strontium Nitrate by a Crown Ether Using Room Temperature Ionic Liquids [J]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1999, 8 : 1 201-1 202.
- [55] Visser A E, Swatloski R P, Reichert W M, et al. Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(10) : 3 596-3 604.
- [56] Dietz M L, Dzielawa J A. Ion Exchange as a Mode of Cation Transfer Into Room-Temperature Ionic Liquids Containing Crown Ethers: Implications for the "Greenness" of Ionic Liquids as Diluents in Liquid-Liquid Extraction [J]. *Chem Commun*, 2001, 20 : 2 124-2 125.
- [57] Jensen M P, Dzielawa J A, Rickert P, et al. EXAFS Investigations of the Mechanism of Facilitated Ion Transfer Into a Room-Temperature Ionic Liquid [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(36) : 10 664-10 665.
- [58] Dietz M L, Stepinski D C. A Ternary Mechanism for the Facilitated Transfer of Metal Ions Into Room-Temperature Ionic Liquids (RTILs): Implications for the "Greenness" of RTILs as Extraction Solvents [J]. *Green Chem*, 2005, 7(10) : 747-750.
- [59] Stepinski D C, Jensen M P, Dzielawa J A, et al. Synergistic Effects in the Facilitated Transfer of Metal Ions Into Room-Temperature Ionic Liquids [J]. *Green Chem*, 2005, 7(3) : 151-158.
- [60] Chun S K, Dzyuba S V, Bartsch R A. Influence of Structural Variation in Room-Temperature Ionic Liquids on the Selectivity and Efficiency of Competitive Alkali Metal Salt Extraction by a Crown Ether [J]. *Anal Chem*, 2001, 73(15) : 3 737-3 741.
- [61] Dietz M L, Dzielawa J A, Laszak I, et al. Influence of Solvent Structural Variations on the Mechanism of Facilitated Ion Transfer Into Room-Temperature Ionic Liquids [J]. *Green Chem*, 2003, 5(6) : 682-685.
- [62] Luo H M, Dai S, Bonnesen P V. Solvent Extraction of Sr²⁺ and Cs⁺ Based on Room-Temperature Ionic Liquids Containing Monoaza-Substituted Crown Ethers [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(10) :

- 2 773-2 779.
- [63] Heitzman H, Young B A, Rausch D J, et al. Fluorous Ionic Liquids as Solvents for the Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions by Macrocyclic Polyethers[J]. *Talanta*, 2006, 69(2): 527-531.
- [64] Luo H M, Dai S, Bonnesen P V, et al. Extraction of Cesium Ions From Aqueous Solutions Using Calix[4]Arene-Bis (Tert-Octylbenzo-Crown-6) in Ionic Liquids [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(11): 3 078-3 083.
- [65] Visser A E, Swatolski R P, Reichert W M, et al. Task-Specific Ionic Liquids for the Extraction of Metal Ions From Aqueous Solutions [J]. *Chem Commun*, 2001, 01: 135-136.
- [66] Hussey C L. Novel Fission Product Separation Based on Room-Temperature Ionic Liquids (9/15/01 to 9/14/05): DOE/DE-FG07-01ER63286 [R]. The University of Mississippi (USA): Department of Chemistry and Biochemistry, 2005.
- [67] Visser A E, Swatloski R P, Griffin S T, et al. Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions in Room Temperature Ionic Liquids [J]. *Sep Sci Technol*, 2001, 36(5-6): 785-804.
- [68] Wei G T, Yang Z, Chen C J. Room Temperature Ionic Liquid as a Novel Medium for Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions [J]. *Anal Chim Acta*, 2003, 488(2): 183-192.
- [69] Hirayama N, Deguchi M, Kawasumi H, et al. Use of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate Room Temperature Ionic Liquids as Chelate Extraction Solvent With 4,4,4-Trifluoro-1-(2-Thienyl)-1, 3-Butanedione [J]. *Talanta*, 2005, 65(1): 255-260.
- [70] Vidal S T M, Correia M J N, Marques M M, et al. Studies on the Use of Ionic Liquids as Potential Extractants of Phenolic Compounds and Metal Ions [J]. *Sep Sci Technol*, 2004, 39(9): 2 155-2 169.
- [71] Visser A E, Swatloski R P, Reichert W M, et al. Task-Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg^{2+} and Cd^{2+} : Synthesis, Characterization, and Extraction Studies [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(11): 2 523-2 529.
- [72] Holbrey J D, Visser A E, Spear S K, et al. Mercury () Partitioning From Aqueous Solutions With a New Hydrophobic Ethylene-Glycol Functionalized Bis-Imidazolium Ionic Liquid [J]. *Green Chem*, 2003, 5(2): 129-135.
- [73] Tsukatani T, Katano H, Tatsumi H, et al. Halogen-Free Water-Immiscible Ionic Liquids Based on Tetraoctylammonium Cation and Dodecylsulfate and Dodecylbenzenesulfonate Anions, and Their Application as Chelate Extraction Solvent [J]. *Anal Sci*, 2006, 22(2): 199-200.
- [74] Visser A E, Rogers R D. Room-Temperature Ionic Liquids: New Solvents for f-Element Separations and Associated Solution Chemistry [J]. *J Solid State Chem*, 2003, 171(1-2): 109-113.
- [75] Nakashima K, Kubota F, Maruyama T, et al. Ionic Liquids as a Novel Solvent for Lanthanide Extraction [J]. *Anal Sci*, 2003, 19(8): 1 097-1 098.
- [76] Nakashima K, Kubota F, Maruyama T, et al. Feasibility of Ionic Liquids as Alternative Separation Media for Industrial Solvent Extraction Processes [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(12): 4 368-4 372.
- [77] Jensen M P, Neufeind J, Beitz J V, et al. Mechanisms of Metal Ion Transfer Into Room-Temperature Ionic Liquids: The Role of Anion Exchange [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(50): 15 466-15 473.
- [78] Visser A E, Jensen M P, Laszak I, et al. Uranyl Coordination Environment in Hydrophobic Ionic Liquids: An in Situ Investigation [J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(7): 2 197-2 199.
- [79] Cocalia V A, Jensen M P, Holbrey J D, et al. Identical Extraction Behavior and Coordination of Trivalent or Hexavalent f-Element Cations Using Ionic Liquid and Molecular Solvents [J]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2005, 11: 1 966-1 971.
- [80] Sieffert N, Wipff G. Alkali Cation Extraction by Calix [4] crown-6 to Room-Temperature Ionic Liquids. The Effect of Solvent Anion and Humidity Investigated by Molecular Dynamics Simulations [J]. *J Phys Chem*, 2006, 110(3): 1 106-1 117.
- [81] Chaumont A, Wipff G. Solvation of Uranyl-CMPO Complexes in Dry vs. Humid Forms of the [BMI][PF6] Ionic Liquid. A Molecular Dynamics Study [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8(4): 494-502.