

硫脲基咪唑离子液体的合成及其对 Zn^{2+} 萃取机理的研究

刘燕泽华, 师维江, 湛含辉*

(中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221000)

摘要:针对含锌废水选择性处理问题,在不同微波强度合成条件下制备硫脲基疏水性咪唑离子液体,并对含 Zn^{2+} 等重金属废水进行了萃取处理,考察了盐浓度、pH、超声波、微波强度对萃取效果的影响;进一步研究了复合萃取体系的萃取效果及机理。结果表明,该离子液体可用于一定盐(1%~5% NaCl)浓度下 Zn^{2+} 等重金属的选择性分离,并对 pH、超声波等因素的影响表现出良好的适应性。微波强度为 800 W 时合成的离子液体体系纯度可达 96%,对 Zn^{2+} 的萃取率可达 90.4%,且 90% 硫脲基咪唑离子液体与 10% 非功能性咪唑离子液体组成的复合萃取体系比单一的功能性离子液体对 Zn^{2+} 的萃取率提高 7% 左右。这是由于体系内聚力减小、 Zn^{2+} 进入体系所受空间位阻减少、有效活性位点增加,使复合离子液体萃取体系表现出更好的萃取性能。

关键词:硫脲基;离子液体;萃取;空间位阻;内聚力

中图分类号:O62

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0114-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.022

Synthesis of thiourea-based imidazole ionic liquid and study on its extraction mechanism for Zn^{2+}

LIU Yan-ze-hua, SHI Wei-jiang, ZHAN Han-hui*

(School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221000, China)

Abstract: Thiourea-based imidazole ionic liquid is prepared under different microwave intensity synthesis conditions, and used in extraction treatment for wastewater contained Zn^{2+} and other heavy metals. Effects of salt concentration, pH, ultrasonic wave and microwave intensity on the extraction efficiency are investigated, and the extraction effect and mechanism of the composite extraction system are further studied. Results show that the prepared ionic liquid can be used for the selective separation of heavy metals such as Zn^{2+} at a certain salt concentration, and shows good adaptability under the influence of pH and ultrasonic wave. The purity of the ionic liquid synthesized at 800 W can reach 96%, and its extraction ratio to Zn^{2+} can reach 90.4%. The composite extraction system consisting of 90% thiourea-based imidazole ionic liquid and 10% non-functional imidazole ionic liquid has raised the extraction rate to Zn^{2+} by about 7% comparing with a single functional ionic liquid. This may be due to the decrease of cohesive force in the system, which leads to a decrease of steric hindrance for Zn^{2+} entering the system and an increase of active site, eventually resulting in better performance of the composite ionic liquid extraction system.

Key words: thiourea; ionic liquid; extraction; steric hindrance; cohesiveness

电镀等工业废水中铜、锌、镉等重金属离子的处理问题引起人们的广泛关注^[1-3]。膜分离法和离子交换法一般能有效去除废水中的重金属离子,但产生的浓缩液中重金属与普通金属离子混杂在一起,如何进行有效分离始终是一个难题^[2]。液-液萃取是一种有效的分离方法,但传统的有机萃取剂易对环境造成二次污染^[3],其应用受到严格限制,因此,用绿色溶剂(如离子液体)代替传统有机

溶剂萃取水中锌等重金属离子的研究已得到广泛关注^[4]。

离子液体(ILs)是由有机阳离子和熔点低于100℃的有机或无机阴离子组成的低温熔融盐^[5-6],其中咪唑类离子液体在萃取回收各类金属离子方面的应用最为普遍^[7-9]。Perez de los Rios 等研究发现^[10],四氟硼酸 1-甲基-3-辛基咪唑鎓[omim⁺][BF₄⁻]可实现 Zn^{2+}/Fe^{3+} 和 Cd^{2+}/Fe^{3+} 的有效选择性

收稿日期:2020-03-24;修回日期:2020-12-11

基金项目:国家自然科学基金(51574238);大学生创新训练项目(201810290036)

作者简介:刘燕泽华(1997-),女,硕士研究生,研究方向为绿色化学应用技术,18852143500@163.com;湛含辉(1961-),男,博士,教授,研究方向为水污染控制与资源化,通讯联系人,zhanhhh@263.net。

分离,但六氟磷酸盐咪唑鎓离子液体对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的萃取效果较差。研究表明,硫脲、硫醚、脲基等功能基团对金属离子有配位作用^[11-14],因此,在咪唑鎓六氟磷酸盐中的有机阳离子上引入这些功能性基团,可合成对 Zn^{2+} 等具有较高萃取性能的功能性离子液体。

笔者合成了硫脲基疏水性咪唑离子液体 ($[HMPMSM][PF_6]$) 体系,并在盐浓度、pH、超声波等条件下萃取水中 Zn^{2+} 等,探究了不同微波合成条件对离子液体的影响,结合理论分析与计算探究了功能性离子液体对 Zn^{2+} 萃取机理,为含 Zn^{2+} 废水处理提供了新思路。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂

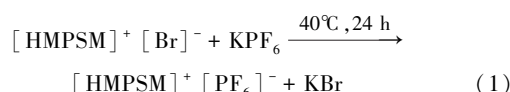
1-(3-氨基丙基)咪唑、异硫氰酸甲酯、1-丁基咪唑,韶远化学科技(上海)有限公司生产;1-溴丁烷、1-溴己烷、1-溴辛烷,上海思域化工科技有限公司生产;氯化锌(AR),国药集团化学试剂有限公司生产;乙腈(HPLCgrade),百灵威化学试剂公司生产;其他化学品均为分析纯。

1.2 实验仪器

PTS2000型可见光分光光度计;RE52-A型旋转蒸发器;ICP-AES Varian700-ES系列等离子体发射光谱仪;Material Studio8.0等模拟软件。

1.3 离子液体合成方法

离子液体合成采用离子交换的两步法进行^[15]。首先合成中间物1-(3-甲基硫脲基丙基)咪唑(MPSM)。将27.0 g 1-(3-氨基丙基)咪唑溶解在20 mL乙腈中,逐滴溶解16.9 g异硫氰酸甲酯的乙腈溶液,35℃搅拌反应12 h。抽滤后60℃真空干燥24 h,得到纯净的中间物MPSM。其次是合成功能性离子液体。称取8.0 g合成的MPSM及7.0 g溴己烷于100 mL三口烧瓶中,加入20 mL乙腈,在70℃、700 W的条件下微波反应1 h,旋蒸(70℃、0.08 MPa)除去乙腈得到黏稠的液体。去离子水溶解后用90 mL无水乙醚洗涤3次,旋蒸除去水和乙醚,得到的粗产品 $[HMPMSM]Br$ 再溶解在50 mL去离子水中,并加入7.3 g KPF_6 。40℃搅拌反应12 h,溶液分层后除去上层溶液相,洗涤下层相,直至水中加入 $AgNO_3$ 无沉淀出现,证明反应过程中生成的KBr及过量的 KPF_6 已除干净,旋蒸得到产物 $[HMPMSM][PF_6]$ 。其合成反应式如下:



合成后的功能性咪唑离子液体以及传统咪唑离子液体结构如图1所示。

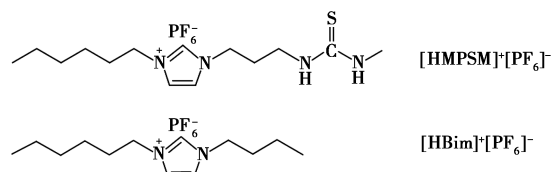


图1 功能离子液体与传统离子液体结构示意图

1.4 Zn^{2+} 的萃取及检测方法

称取一定量的 $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$, 配置成一系列含 Zn^{2+} 质量浓度为4~101 mg/L的溶液。取一定体积和浓度 Zn^{2+} 溶液与0.1 mL离子液体超声混合,离心,静置至两相完全分层。用等离子体发射光谱仪对上层溶液中的金属离子浓度进行分析。离子液体相金属离子浓度通过起始浓度与上层溶液中金属离子浓度差值得到。萃取过程的效率通过萃取率 $E(\%)$ 计算得到。

2 结果与讨论

2.1 常规条件下离子液体体系对 Zn 等重金属的萃取效果

取1 mL在800 W微波条件下合成的 $[HMPMSM][PF_6]$,在室温条件下分别与50 mL质量浓度为20 mg/L的 $ZnCl_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $CdCl_2$ 溶液混合一定时间,萃取后测水中剩余离子浓度,对各离子的萃取率如图2所示。

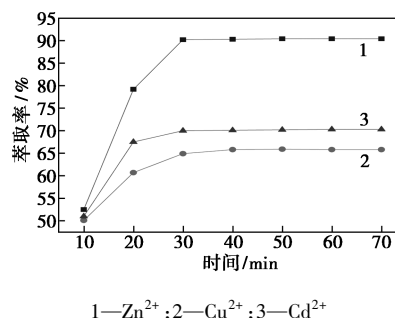


图2 硫脲基离子液体对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的萃取效果

由图2可知,相同条件下 $[HMPMSM][PF_6]$ 对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 均有一定的萃取作用,其中对 Zn^{2+} 的萃取率最高,可达90%,对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的萃取率分别为66%、70%,这是由于离子液体对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的结

合能较 Zn^{2+} 更小。

2.2 不同因素对金属离子萃取效果的影响

离子液体的萃取效果受到多种因素影响,文献中一般很少考虑温度对萃取的影响^[17],且选定的温度均为室温^[18]。能否在不同因素影响下保持良好萃取效果是衡量萃取体系的重要指标。

2.2.1 无机盐(NaCl)对 Zn^{2+} 萃取效果的影响

不同质量分数 NaCl 对体系萃取 Zn^{2+} 效果的影响如图 3 所示。

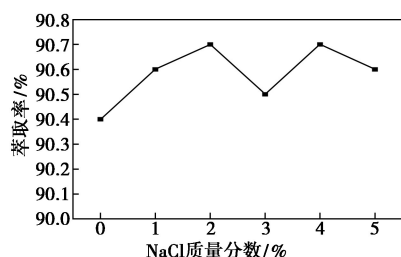
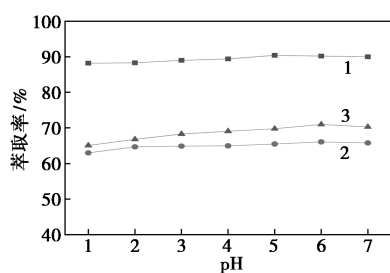


图 3 NaCl 的质量分数对 Zn^{2+} 萃取率的影响

由图 3 中可以看出,溶液中 NaCl 对 Zn^{2+} 的萃取效果几乎无影响, Zn^{2+} 的萃取率在 90.4%~90.7% 浮动,即 Na^+ 对萃取过程没有干扰作用。Vidal 等^[19] 研究认为,在 Cl^- 浓度较高的情况下, Zn^{2+} 会以 $ZnCl_4^{2-}$ 的形式存在, Cu^{2+} 会以 Cu^{2+} 、 $CuCl^-$ 、 $CuCl_2$ 形式存在于溶液中,更易被萃取。NaCl 的添加对 [HMPSM] $[PF_6]$ 体系中对 Zn^{2+} 的萃取效果影响极小,因此,可用于处理一定盐度的重金属废水。

2.2.2 pH 对 Zn^{2+} 萃取效果的影响

利用盐酸调节 pH,考察 [HMPSM] $[PF_6]$ 体系对 Zn^{2+} 等重金属萃取效果的影响,结果如图 4 所示。



1— Zn^{2+} ; 2— Cu^{2+} ; 3— Cd^{2+}

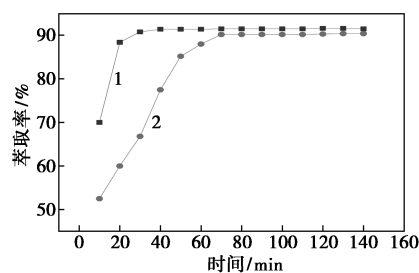
图 4 不同 pH 条件下硫脲基离子液体的萃取效果

对于 [HMPSM] $[PF_6]$ 体系,金属离子的萃取效果随 pH 的增加而稍有改善,但不会出现萃取率急剧升高的情况。在 [HMPSM] $[PF_6]$ 体系中,硫脲基充当螯合剂的角色,pH 的改变会影响金属离子的存在形态,但对已固定的硫脲基影响不大,一定范围内

pH 的变化对 [HMPSM] $[PF_6]$ 对金属萃取性能的影响较小,该萃取体系较添加其他螯合剂的萃取体系更为稳定。

2.2.3 超声波对 Zn^{2+} 萃取效果的影响

超声波独特的空化作用在萃取过程中可作为辅助手段, [HMPSM] $[PF_6]$ 复合萃取体系在 $0.5 W/cm^2$ 的超声波辅助下对 Zn^{2+} 萃取效果的影响如图 5 所示。



1—超声波辅助萃取; 2—常规无超声波萃取

图 5 超声波对 Zn^{2+} 萃取率的影响

由图 5 可知,有超声波辅助的功能性离子液体体系不仅达到萃取平衡的时间减少了 40 min, Zn^{2+} 的萃取率也从 88% 提高到 90.4%。原因是超声波削弱了金属离子的水化半径,使其更容易进入离子液体相,提高了对 Zn^{2+} 的萃取速率。

2.3 微波强度对 [HMPSM] $[PF_6]$ 合成纯度及对金属离子萃取的影响

不同微波强度下制备的 [HMPSM] $[PF_6]$ 的核磁共振氢谱表征结果如表 1 所示。

表 1 不同微波强度合成离子液体的核磁共振表征结果

微波强度/W	200	400	600	800	1000
纯度/%	56.1	76	90.5	96	83.5

微波强度 800 W 条件下合成离子液体的核磁共振表征结果如下:

[HMPSM]⁺ $[PF_6]^-$: ¹H NMR (400 MHz, DMSO), δ : 0.866 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.271 ~ 1.289 (m, 6H), 1.581 ~ 1.612 (m, 2H), 1.776 ~ 1.810 (m, 2H), 2.038 (d, $J = 7$ Hz, 3H), 2.798 (s, 1H), 2.939 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H), 3.360 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 4.054 (s, 1H), 4.135 ~ 4.196 (m, 4H), 7.787 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.813 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 9.190 (s, 1H); IR (涂层), ν : 2960, 2940, 1620, 1560, 1530, 1460, 1360, 1290, 1160, 1050, 1030, 843 cm^{-1} ; 纯度(核磁定量)为 96.0%。经核磁验证为所合成物

质且无杂质峰存在。

分别用 5 种不同微波强度合成纯度的 $[HMPSM][PF_6]$ 对水中 Zn^{2+} 进行萃取,对 Zn^{2+} 萃取率影响如表 2 所示。

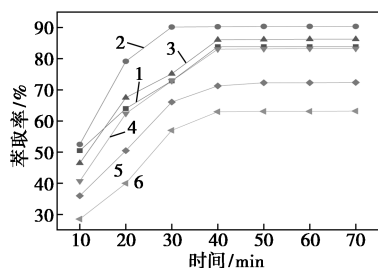
表 2 不同微波强度合成离子液体对 Zn^{2+} 的萃取效果

微波强度/W	200	400	600	800	1000
萃取效率 E/%	71.4	88.3	89.4	90.4	88.4

由表 2 中可以看出, $[HMPSM][PF_6]$ 在 800 W 时,最高合成纯度为 96%,对 Zn^{2+} 的萃取率达 90.4%。微波强度过低,微波加热不充分,合成过程中前驱物(MPSM)与溴己烷反应不完全,目标产物咪唑鎓盐产率较低;微波强度过高或连续加热时间过长,反应过程中短时间内会释放大量的微波辐射,导致热集中,易产生歧化反应,生成其他杂质副产物,此外,也会造成卤代烷的气化和产物的分解。2 种情况都会使合成产率降低,影响最终合成纯度。

2.4 复合离子液体萃取体系对 Zn^{2+} 萃取的影响

用纯度最高的 $[HMPSM][PF_6]$ 与不含官能团的传统咪唑离子液体进行不同质量分数的混合组成复合萃取体系,5 种体系的 $[HMPSM][PF_6]$ 质量分数分别为 100%、90%、70%、50%、30%、10% 时对溶液中的 Zn^{2+} 进行萃取,结果如图 6 所示。



1—100%;2—90%;3—70%;4—50%;5—30%;6—10%

图 6 不同质量分数混合离子液体体系对 Zn^{2+} 萃取效果

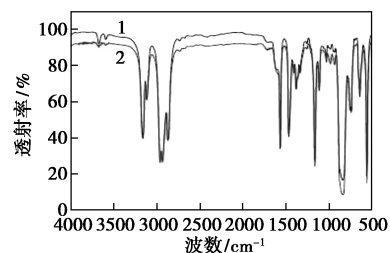
由图 6 中可以看出,随着离子液体体系中硫脲基质量分数的减少,离子液体体系的萃取效果有所下降,原因是相同物质的量离子液体中硫脲基总数有所减少,影响萃取效果。表明功能性离子液体萃取效果的提升主要依赖于所引入的硫脲基是否足够多且有效地参与萃取,是决定最终萃取效果的主要原因。另外,萃取体系 6 虽然纯度最高,但 Zn^{2+} 的萃取率只有 83.9%,掺入 10%~30% 的传统咪唑离子

液体体系的萃取效率反而可达 90.4%。

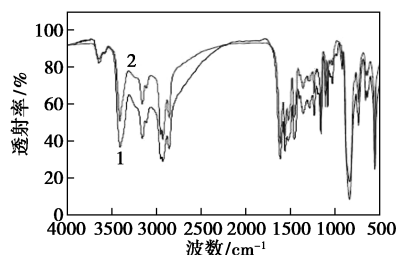
2.5 复合体系中离子液体体系萃取机理分析

2.5.1 离子液体萃取前后红外光谱分析

在传统咪唑离子液体上引入硫脲基后合成的 $[HMPSM][PF_6]$ 对 Zn^{2+} 的萃取率提高了 50%,为研究其萃取效果的促进机理,利用傅里叶红外变换光谱分析 2 种离子液体对不同波长红外辐射的吸收特性,结果如图 7 所示。



(a) 传统离子液体



(b) 硫脲基离子液体

1—萃取前;2—萃取后

图 7 传统离子液体与硫脲基离子液体萃取前后红外光谱

由图 7 可知,萃取前后离子液体的红外图谱变化较小,说明萃取前后离子液体的主要结构与性质较稳定。功能性硫脲基离子液体 1 527 cm^{-1} 处的峰在萃取后明显增强,在 1089 cm^{-1} 处变弱;而传统离子液体并未发生这种变化。这是由于 S 与 Zn 配位后,与 C=S 相连的 N—H 变形振动增强、C=S 伸缩振动减弱的结果,说明硫脲基与 Zn^{2+} 之间存在相互作用。

2.5.2 离子液体萃取体系机构优化及量子化学模拟

为了进一步研究 $[HMPSM][PF_6]$ 复合萃取体系的微观结构,从理论上说明不同条件下合成的离子液体体系的萃取机理,利用 Material Studio8.0 (MS) 进行相关的量子化学模拟。

利用 Visualizer 建立离子液体模型,通过 Dmol3 模块进行离子液体萃取重金属过程的模拟,从而计算优化了该萃取体系的最优结构,结果如图 8 所示。

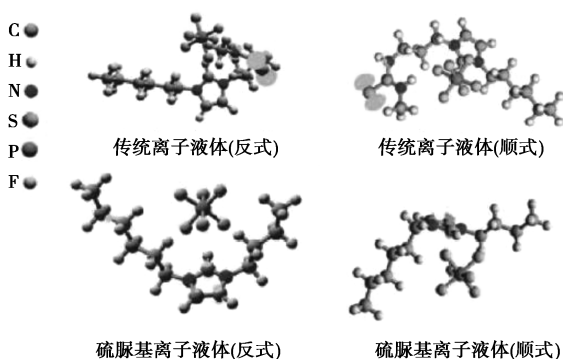


图 8 传统离子液体与硫脲基离子液体离子的优化结构

由图 8 可知,功能性离子液体中硫原子周围存在较大的给电子区域,因而可以吸引 Zn^{2+} 与其形成配合作用。

在微观层面,表面静电势最小值 (V_s, \min) 可很好地描述并预测分子间静电相互作用的反应位点。通过 MS 对纯 $[HMPSM][PF_6]$ 表面静电势最小值进行计算分析,结合官能团对离子液体正负离子间结合能、离子液体与 Zn^{2+} 间结合能的影响,对理论萃取效果进行模拟分析,结果如表 3 所示。

表 3 纯硫脲基离子液体的模拟萃取效果与实际效果对比

金属离子种类	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
模拟萃取效率/%	84	67	72
实际萃取效率/%	90.4	66.1	71.2

对比表 2 及 2.1 中的分析结果发现,相比于传统离子液体, $[HMPSM][PF_6]$ 对金属离子的萃取效果极大提高的原因是功能性离子液体中除了 $[PF_6]^-$ 与 Zn^{2+} 间存在静电作用,硫脲基上的 S 还能与 Zn^{2+} 形成路易斯酸碱作用,产生新的反应位点。

2.5.3 复合离子液体体系内聚力影响机制

针对 $[HMPSM][PF_6]$ 对 Zn^{2+} 实际萃取效果较 MS 理论模拟结果偏大的问题,通过理论及模型(见图 7)分析后发现是体系内聚力的影响。内聚力是在同种物质内部相邻各部分之间的相互吸引力,这种相互吸引力是同种物质分子之间存在分子力的表现,内聚力的变化将直接影响体系的物化过程^[20]。

复合体系内聚力变化及对金属离子萃取过程的影响如图 9 所示。

由图 9 中可以看出,非功能化离子液体的引入使功能性离子液体的内聚力发生相应变化, $[HMPSM][PF_6]$ 离子间间距变大,重金属离子进入

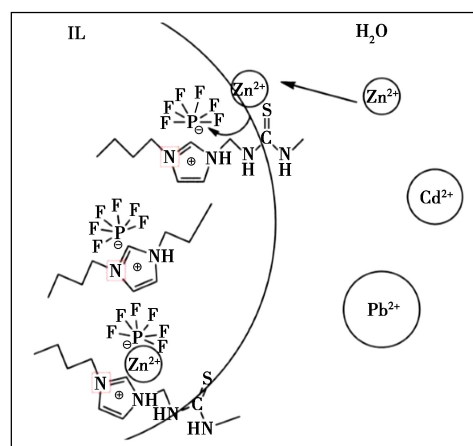


图 9 复合体系内聚力变化及对金属离子萃取过程的影响

离子液体相的空间位阻降低,复合离子液体萃取体系中内聚力小于纯硫脲基离子液体,虽然硫脲基总量减少,实际参与萃取反应的硫脲基数量却增加,从而表现出了更好的萃取性能。

3 结论

合成的硫脲基疏水性咪唑离子液体 ($[HMPSM][PF_6]$) 萃取体系对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 均具有一定的萃取能力,相比传统咪唑类离子液体,该体系对 Zn^{2+} 有更强的萃取能力,可用于一定盐浓度下 Zn^{2+} 的选择性分离。一定范围内 pH 的改变对 Zn^{2+} 的萃取率的影响不大, Zn^{2+} 的萃取率维持在 90% 左右,表现出较好的稳定性;另外,由于超声波可加快萃取过程且对最终萃取率影响较小,实际萃取过程中可以用超声波作为辅助萃取手段。

微波强度在 600~800 W 范围内时合成的离子液体纯度为 90%~96%,对 Zn^{2+} 的萃取效果可达 90% 左右,微波强度过高或过低均会改变离子液体体系中硫脲基的比例,从而降低对 Zn^{2+} 的萃取。

10% 非功能性咪唑离子液体掺杂的复合离子液体萃取体系,减小了体系的内聚力,使实际参与萃取的硫脲基数量增加,从而表现出更好的萃取性能。

参考文献

[1] Kenntner N, Krone O, Altenkamp R, et al. Environmental contaminants in liver and kidney of free-ranging northern goshawks (*Accipiter gentilis*) from three regions of Germany[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, 45(1): 128-135.
 [2] Jean E, Villemin D, Hlaibi M, et al. Heavy metal ions extraction using new supported liquid membranes containing ionic liquid as

- carrier[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 201: 1-9.
- [3] 刘军安, 张谦, 任晓文, 等. 疏水性离子液体对含 Cu^{2+} 废水萃取性能的研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2010, 44(1): 80-85.
- [4] Lemos V A, Santos M S, Santos E S, *et al.* Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration—A review [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(1): 4-12.
- [5] 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, 2003: 20-21.
- [6] Thakkar R, Chudasama U. Synthesis and characterization of zirconium titanium phosphate and its application in separation of metal ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(1): 129-137.
- [7] Xu F, Cheng W, Yao X, *et al.* Thiourea-based bifunctional ionic liquids as highly efficient catalysts for the cycloaddition of CO_2 to epoxides[J]. Catalysis Letters, 2017, 147(7): 1654-1664.
- [8] 刘青山, 赵丽薇. 离子液体萃取金属离子的研究进展[J]. 沈阳农业大学学报, 2018, 49(4): 498-512.
- [9] Hiriyama 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: 255-260.
- [10] Perez De Los Ríos A, Hernández-Fernández F J, Lozano L J, *et al.* Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(2): 605-608.
- [11] 车佳宁, 刘飞, 彭昌军, 等. 疏水性胍类离子液体萃取水溶液中的重金属离子[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2016, 42(6): 782-787.
- [12] Visser A E, Swatoski R P, Reichert W M, Mayton R, *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]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(11): 2523-2529.
- [13] Ashkenani H, Taher M A. Use of ionic liquid in simultaneous micro-extraction procedure for determination of gold and silver by ETAAS [J]. Microchemical Journal, 2012, 103: 185-190.
- [14] 刘梦莹, 车佳宁, 吴蔚阁, 等. 功能性离子液体萃取水溶液中 Cu^{2+} : 实验与理论[J]. 化学学报, 2015, 73(2): 116-125.
- [15] Luo H, Dai S, Bonnesen P V. Solvent extraction of Sr^{2+} and Cs^+ based on room-temperature ionic liquids containing monoaza-substituted crown ethers[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(10): 2773-2779.
- [16] Luo H, 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]. Analytical Chemistry, 2004, 76(11): 3078-3083.
- [17] Wei G T, Yang Z, Chen C J. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 488(2): 183-192.
- [18] Reyna-González Juan M, Torriero Angel A J, Siriwardana Amal I, *et al.* Extraction of copper(II) ions from aqueous solutions with a methimazole-based ionic liquid [J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(18): 7691-7698.
- [19] Vidal S T M, Neiva Correia M J, Marques M M, *et al.* Studies on the use of ionic liquids as potential extractants of phenolic compounds and metal ions[J]. Separation Science and Technology, 2005, 39(9): 2155-2169.
- [20] Wei G T, Yang Z, Chen C J. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 488(2): 183-192. ■
-
- (上接第 113 页)
- [8] 杨义文, 陈慧宗, 李蕾. 固体超强酸 $S_2O_8^{2-}/ZrO_2-NiO$ 催化 α -蒎烯合成龙脑[J]. 精细石油化工进展, 2009, 10(9): 36-39.
- [9] Qi Hao, Shopsowitz Kevin E, Hamad Wadood Y, *et al.* Chiral nematic assemblies of silver nanoparticles in mesoporous silica thin films[J]. Journal of the American Chemical Society, 133(11): 3728-3731.
- [10] Shopsowitz K E, Hamad W Y, Maclachlan M J. Flexible and iridescent chiral nematic mesoporous organosilica films[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(2): 867-870.
- [11] Kelly J A, Michael G, Shopsowitz K E, *et al.* The development of chiral nematic mesoporous materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(4): 1088-1096.
- [12] 章俊辉. 手性多孔材料用作高分辨气相色谱和高效液相色谱固定相的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- [13] Xia Q H, Hidajat K, Kawi S. Effect of ZrO_2 loading on the structure, acidity, and catalytic activity of the $SO_4^{2-}/ZrO_2/MCM-41$ acid catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2002, 205(2): 318-331.
- [14] 彭胜攀. 功能性介孔二氧化硅制备及其吸附低浓度恶臭气体性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2019.
- [15] Zhou F, Tang J, Fei Z, *et al.* Efficient cyclohexyl acrylate production by direct addition of acrylic acid and cyclohexene over SBA-15- SO_3H [J]. Journal of Porous Materials, 2014, 21(2): 149-55.
- [16] 许庆燕. 等离子体改性熔喷 PP 非织造布及其复合滤材的制备与表征[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [17] Zhai L, Lianchi X U, Liu X, *et al.* Preparation and catalytic activity of mesoporous $WO_3-CeO_2-ZrO_2$ solid superacid catalyst[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(7): 1033-1039.
- [18] Yadav G D, Nair J J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 1999, 33(1-3): 1-48. ■