

# 二(2-乙基己基)磷酸酯协同二苯并-18-冠醚-6 高效分离浓盐水中钙镁离子乳化液膜的研究

毛倩<sup>1</sup>, 于玉夺<sup>1</sup>, 李敏<sup>2</sup>, 葛文书<sup>1</sup>, 贺高红<sup>1,2</sup>, 张文君<sup>1\*</sup>

(1.大连理工大学化工学院, 辽宁 盘锦 124221;

2.大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116023)

**摘要:**针对现有钙镁离子较低的分选选择性,以双载体乳化液膜为分离钙镁离子的介质,二(2-乙基己基)磷酸酯(D2EHPA)和二苯并-18-冠醚-6(DB18C6)为金属离子运输的双载体,草酸钠( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )为内相萃取剂,利用载体的高结合能力和独特结构实现钙离子的高选择性分离,并间接得到高浓度镁离子的外水相浓盐水。结果表明,两载体的协同作用有效促进了钙离子的萃取,30 min内钙离子萃取率达99%以上,钙离子的协萃因子为11.54,而镁离子协萃因子仅0.58,且外水相镁离子摩尔比由75.81%变为99.74%。同时,该双载体乳化液膜在分离过程中展现出良好的稳定性,破乳率不超过2%。

**关键词:**乳化液膜;双载体;钙镁离子分离;协同萃取;稳定性

中图分类号:TQ028.8;X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0135-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.026

## Study on efficient separation of calcium and magnesium in concentrated brine by emulsion liquid membrane with bis(2-ethylhexyl) phosphate and dibenzo-18-crown-6 as dual carriers

MAO Qian<sup>1</sup>, YU Yu-duo<sup>1</sup>, LI Min<sup>2</sup>, GE Wen-shu<sup>1</sup>, HE Gao-hong<sup>1,2</sup>, ZHANG Wen-jun<sup>1\*</sup>

(1.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China;

2.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

**Abstract:**In view of current technology's low separation selectivity between calcium and magnesium, a dual-carrier emulsion is proposed for the separation of magnesium from calcium in solution. Taking bis(2-ethylhexyl) phosphate and dibenzo-18-crown-6 as two carriers for transportation of metal ions, sodium oxalate as internal extractant, calcium ion is selectively and efficiently separated by relying on strong chemical combination ability and unique structure of carriers, meanwhile the external solution with high concentrated of magnesium ion is indirectly obtained. It is shown from results that synergistic effect between two carriers promotes the extraction of calcium ions effectively. Within 30 minutes, the extraction ratio of calcium ions achieves 99%, with synergistic extraction factors of 11.54 and 0.58 for  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  respectively, while the content of magnesium ion in the external solution increases from 75.81% to 99.74%. This dual-carrier emulsion liquid membrane also shows good stability during the separation, with the demulsification ratio of less than 2%.

**Key words:** emulsion liquid membrane; dual carriers; separation of calcium and magnesium ions; synergistic extraction; stability

全球淡水资源储量日益减少<sup>[1-2]</sup>,而海水淡化技术作为淡水制备的主要来源由1981年的 $200\text{ m}^3/\text{d}$ 增长至2017年的 $861\ 000\text{ m}^3/\text{d}$ <sup>[3-5]</sup>。然而伴随海水淡化技术的广泛应用,其淡化产生的副产物浓盐水处理对生态环境的影响也受到关注与重视。海水淡化产生的浓盐水中的各元素浓度较海水中元素浓度提高了近1倍,若直接排入海中,将会对近海口生态环境造成明显破坏<sup>[6-8]</sup>,不利于生态保护。此外,浓盐水富含国家战略发展所需的多种化工原料如溴素和镁盐等<sup>[9-11]</sup>,相较于元素浓度较低的海水中直接提取,

淡化产生的浓盐水更利于元素回收。

镁盐是浓盐水中含量丰富的重要金属元素,其浓度仅次于钠,但浓盐水同时含有碱土金属钙,由于二者物性近似,影响了元素间的分离,浓盐水资源利用因而受限。浓盐水现有的分离和回收金属离子的方法包括化学沉淀法<sup>[12]</sup>、吸附法<sup>[13]</sup>、溶剂萃取法<sup>[14-15]</sup>和离子交换树脂法<sup>[16]</sup>,然而这些方法都存在分离量低、分离速率慢等不足,不利于同族元素的回收利用。随着分离技术的不断发展,乳化液膜分离技术逐渐成为分离提纯金属离子的有效方法

收稿日期:2020-04-10;修回日期:2020-12-08

基金项目:国家重大科研仪器研制项目(21527812);大连理工大学基本科研业务费(DUT20LK43)

作者简介:毛倩(1994-),女,硕士研究生,研究方向为液膜分离技术和应用,1696042302@qq.com;张文君(1982-),女,博士,讲师,硕士生导师,研究方向为液膜分离技术和应用,通讯联系人,wenjunzhang@dlut.edu.cn。

之一<sup>[17-20]</sup>, 乳化液膜技术具有高选择性、相界面传质表面积大、物质透膜速率可控、耦合萃取和反萃过程、高效处理多种元素化合物等优点<sup>[21]</sup>。通过对乳化液膜体系所需载体和萃取剂的优化, 双载体乳液可特异性地结合金属离子, 携带其透膜转移至内水相, 从而实现目标金属离子的高效分离<sup>[22-25]</sup>。

笔者以二(2-乙基己基)磷酸酯(D2EHPA)和二苯并-18-冠醚-6(DB18C6)为乳化液膜双载体,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液为乳化液内水相, 利用双载体和草酸钠溶液对钙镁离子结合能力的差异实现钙镁离子的高效分离。为得到双载体乳液体系的优化组成, 考察双载体浓度、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度、外水相 pH 和萃取时间因素对钙镁离子分离性能及稳定性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

Span80、二氯甲烷、草酸钠、氯化钙、氯化镁、乙二胺四乙酸二钠、氢氧化钠、铬黑 T 试剂、浓氨水、氯化铵、氯化钠、碳酸钠、碳酸钙, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂生产; 二(2-乙基己基)磷酸酯(D2EHPA), 阿拉丁试剂公司生产; 四氯化碳, 分析纯, 天津科密欧化学试剂公司生产; 二苯并-18-冠醚-6(DB18C6), 西亚试剂有限公司生产; 钙羧酸指示剂, 分析纯, 天津博迪化工股份有限公司生产; 三乙醇胺, 分析纯, 天津富宇精细化工有限公司生产。

数显高速分散均质机, FJ200-SH 型, 上海标本模型厂生产; 磁力搅拌器(85-1 型)、集热恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型), 河南巩义予华仪器公司生产; 数码双目显微镜, DB-180M 型, 宁波永新光学股份有限公司生产; 旋转黏度计, NDJ-5S 型, 上海昌吉地质仪器有限公司生产; 电导率仪, DDS-307 型, 上海仪电科学仪器股份有限公司生产。

### 1.2 双载体乳化液膜的制备

按油水两相体积比 1:2, 将一定浓度的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液缓慢加入到含有载体(DB18C6, D2EHPA)、6% 乳化剂(Span80)的液体石蜡中。在 7 000 r/min 下剪切乳化 5 min, 即可得到 W/O 型的双载体乳化液。

### 1.3 双载体乳化液膜对钙镁离子的萃取率

外水相制备(浓盐水): 17.888 g/L  $\text{Na}^+$ 、0.685 g/L  $\text{Ca}^{2+}$ 、2.147 g/L  $\text{Mg}^{2+}$ 、34.690 g/L  $\text{Cl}^-$ 。

将制备的乳化液按 1:4 乳水体积比缓慢滴加到外水相中, 以 500 r/min 的速率搅拌 30 min, 静置 10 min 至乳水分层, 取样, 用去离子水稀释 3 倍, 采用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定法滴定钙镁离

子, 计算钙镁离子萃取率( $e$ )、分配比( $d$ )及协萃因子( $s$ ):

$$e = [(m_0 - m_2)/m_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$d = (m_0 - m_2)/m_2 \quad (2)$$

$$s = d_{1+2}/(d_1 + d_2) \quad (3)$$

式中:  $m_2$  为外水相中钙(镁)离子的剩余物质的量, mol;  $m_0$  为起始外水相中钙(或镁)离子的总物质的量, mol;  $d_1$ 、 $d_2$  分别为 D2EHPA 和 DB18C6 单载体乳化液的离子分配比;  $d_{1+2}$  为 D2EHPA 和 DB18C6 乳化液离子的分配比。

### 1.4 双载体乳化液膜稳定性的表征

乳液稳定性指乳液在一定周期内维持热力学性能的能力, 以破乳率和黏度来考察乳液的稳定性能。内相溶质( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )泄漏至外水相视为乳液破乳, 故凭借外水相电导率值考察乳液破乳的程度。将制得的乳液按乳水体积比 1:4 的比例加入外水相(去离子水)中, 500 r/min 的搅拌速率下测定不同时刻外水相的电导率, 得到不同时刻泄露的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度, 计算破乳率:

$$\delta = [(C_{e,w}V_{e,w})/(C_{i,w}^0V_{i,w})] \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $C_{i,w}^0$ 、 $C_{e,w}$  分别为草酸钠位于内水相和外水相的初始浓度和泄漏浓度, mol/L;  $V_{i,w}$ 、 $V_{e,w}$  分别为内水相和外水相体积, mL。

黏度是表征乳液流变性和稳定性一个重要性质, 在恒温水浴中, 测定不同制备条件下乳化液黏度的时间变化规律。

### 1.5 双载体乳化液膜萃取钙镁离子过程

双载体乳化液膜传质分离过程如图 1 所示, 由于二(2-乙基己基)磷酸酯较强的金属结合能力和二苯并-18-冠醚-6 与钙离子相近的特异尺寸, D2EHPA 和 DB18C6 双载体表现出对  $\text{Ca}^{2+}$  更强的选择性分离能力, 可将外水相中的钙离子几乎全部转运到内水相中; 而在内水相, 相较于草酸镁  $8.57 \times 10^{-5}$  的溶度积,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  更易与  $\text{Ca}^{2+}$  形成溶度积为  $4 \times 10^{-8}$  的  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉淀, 从而形成稳定的  $\text{Ca}^{2+}$  跨膜浓度压差, 保证了  $\text{Ca}^{2+}$  的高传递速率; 而随液膜内相镁离子含量的增加,  $\text{Mg}^{2+}$  跨膜浓度压差逐渐减小,  $\text{Mg}^{2+}$  传递速率下降, 构成钙镁离子的膜相传递速率差异, 利于 2 种离子的选择性分离。在 D2EHPA 和 DB18C6 两载体协同作用下, 钙离子由外相经膜转运到内水相, 外相溶液中的钙含量下降, 而镁离子占比(镁离子% =  $[\text{Mg}^{2+}]/([\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}])$ ) 升高(由 75.81% 增加到 99.74%), 间接提高了外水相镁离子富集度, 实现 2 种离子的高选择性分离。

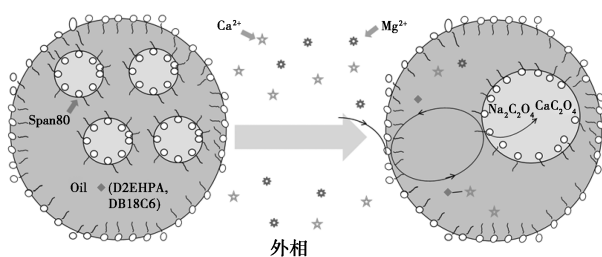
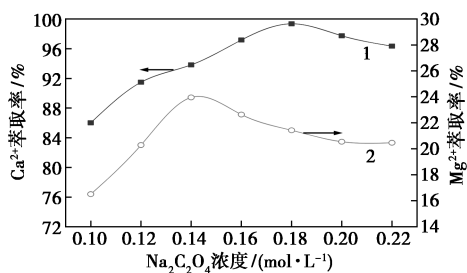


图1 双载体乳化液萃取钙镁离子过程

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度对钙镁离子分离率及乳液稳定性的影响

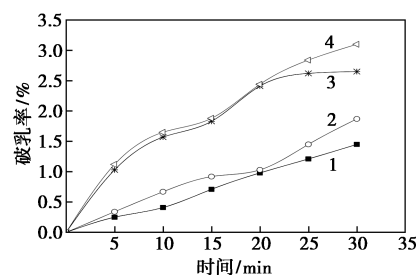
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  作为乳液内相溶液,通过化学键可有效结合透膜后的金属离子,进而影响钙镁离子的传递。固定乳液载体体积分数为 4% D2EHPA 和 0.015 mol/L DB18C6 不变,考察  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度对钙镁离子萃取率的影响,结果如图 2 所示。

1— $\text{Ca}^{2+}$  萃取率;2— $\text{Mg}^{2+}$  萃取率图2  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度对钙镁离子萃取率的影响

由图 2 中可以看出,当  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度从 0.10 mol/L 增加至 0.22 mol/L 时,钙镁离子的萃取率均呈先增加后降低的趋势。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度低于 0.18 mol/L 时,由于溶度积差异,草酸钠更易与钙离子结合,因此钙离子萃取率随  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度的增加快速增加,在 0.18 mol/L 时钙离子萃取率达到最大,为 99.36%,其分配比为 155。此时镁离子萃取率为 21.43%,分配比 0.27,外水相的镁离子占比由 75.81% 增加到 99.74%,间接的提升了镁离子在外水相中的富集度。当  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度大于 0.18 mol/L 时,过高的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度增大了界面两侧的渗透压差值,水从外相渗透至内相致使其过度膨胀,减弱了乳化液稳定性,减小了金属离子在膜相迁移速率,故显著减小了钙镁离子的分离萃取率。

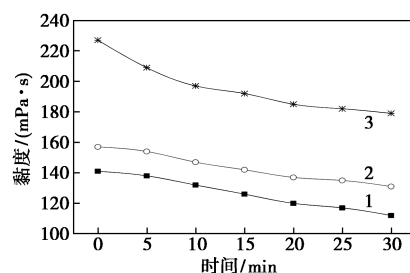
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度对乳化液破乳率和黏度的影响如图 3 所示。

由图 3(a) 中可以看出,当  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液浓度从 0.16 mol/L 增至 0.22 mol/L,由于内水相渗透压增



1—0.16 mol/L;2—0.18 mol/L;3—0.20 mol/L;4—0.22 mol/L

(a) 对乳液破乳率的影响



1—0.16 mol/L;2—0.18 mol/L;3—0.20 mol/L

(b) 对黏度的影响

图3  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度对乳液破乳率及黏度的影响

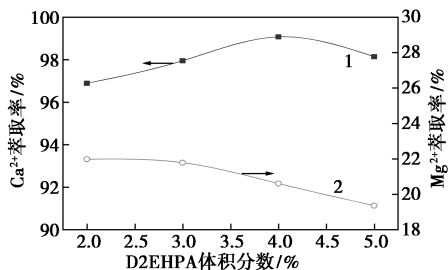
大,相同膜界面强度下内相液滴破损率增大,导致破乳率增加。在  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度为 0.18 mol/L 时,双载体乳液破乳率 30 min 内仅为 1.87%,表现出良好的热力学稳定性,有利于分离应用。由图 3(b) 中可以看出,内水相  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度越高,乳液初始黏度越高;而高浓度内水相的渗透压超过膜的表面张力,膜界面机械强度降低,在剪切作用下,乳液易破乳,造成乳液黏度降低较快。因此,综合考虑乳液萃取率和稳定性,萃取剂  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  浓度优选 0.18 mol/L。

### 2.2 载体含量对钙镁离子分离率及乳液稳定性的影响

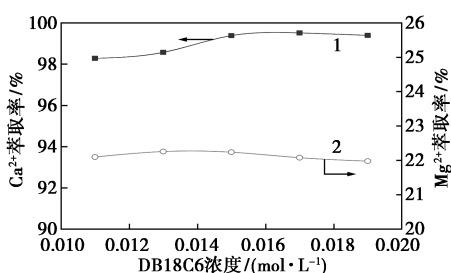
乳液载体可协助物质透过有机相,加快物质的传递。乳液内水相选取 0.18 mol/L  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,考察双载体含量对钙镁离子萃取率的影响,结果如图 4 所示。

由图 4(a) 中可以看出,保持 DB18C6 浓度不变 (0.015 mol/L),随着 D2EHPA 体积分数的增大,钙离子萃取率呈现先升后降的趋势,而镁离子萃取率呈逐渐下降趋势。钙离子萃取率在 D2EHPA 体积分数为 4% 时达到最高 99.36%,分配比为 155,协萃因子为 11.34;此时镁离子分配比为 0.28,协萃因子仅为 0.65。由图 4(b) 中可以看出,D2EHPA 体积分数 (4%) 不变时,DB18C6 浓度为 0.017 mol/L 时,99.37% 钙离子近乎完全萃取;镁离子萃取率呈现微弱的先升后降,另外 0.017 mol/L DB18C6 的钙离子

具有 157 的分配比, 11.52 的双载体协萃因子; 0.28 的镁离子的分配比, 0.7 的协萃因子。由此可见, 双载体乳化液体系表现出对钙镁离子的高效分离。



(a) D2EHPA 体积分数对钙镁离子萃取率的影响

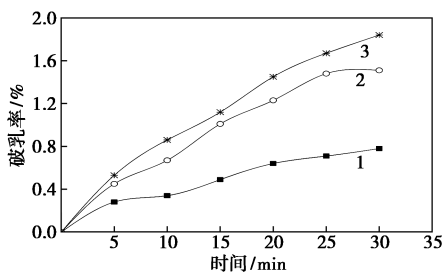


(b) DB18C6 浓度对钙镁离子萃取率的影响

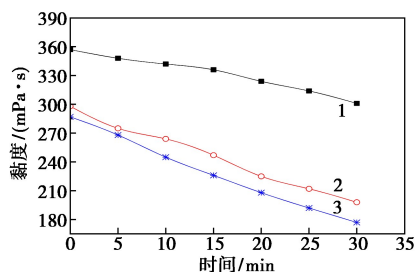
1—Ca<sup>2+</sup> 萃取率; 2—Mg<sup>2+</sup> 萃取率

图 4 载体含量对钙镁离子萃取率的影响

单载体乳化液和双载体乳化液对破乳率和黏度的影响如图 5 所示。



(a) 对破乳率的影响



(b) 对黏度的影响

1—DB18C6; 2—D2EHPA; 3—DB18C6+D2EHPA

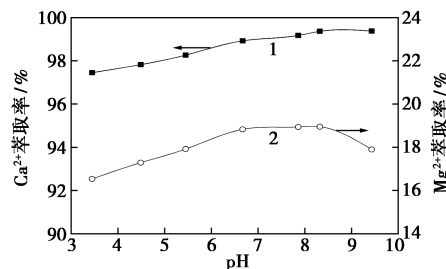
图 5 载体含量对乳液破乳率及粘度的影响

由图 5 中可以看出, DB18C6 为单载体的破乳率相对最低, 仅为 0.68%, 乳液平均黏度相对最高; 而 D2EHPA 为单载体时, 乳液破乳率稍有升高, 乳

液平均黏度下降; 双载体乳化液破乳率相对最高, 为 1.8%, 但仍在允许范围内。作为一种能够吸附在膜界面上的磷酸酯, D2EHPA 能与表面活性剂竞争, 占据膜界面处的吸附空间, 故膜界面机械强度减弱, 乳液稳定性遭到挑战, 所以应避免高浓度 D2EHPA。综合考虑, 为保证乳液萃取分离效果以及乳液稳定性, 最优 D2EHPA 体积分数为 4%, DB18C6 浓度为 0.017 mol/L。

### 2.3 外水相 pH 对钙镁离子分离率的影响

外水相的酸碱度是影响钙镁离子萃取率的重要因素之一, 外水相 pH 对钙镁离子萃取率的影响如图 6 所示。



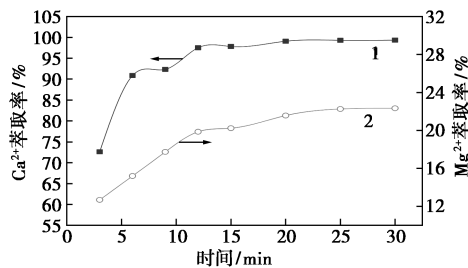
1—Ca<sup>2+</sup> 萃取率; 2—Mg<sup>2+</sup> 萃取率

图 6 外水相 pH 对钙镁离子萃取率的影响

由图 6 中可以看出, 当外水相 pH 增至 9.5 时, 钙离子萃取率呈现上升趋势, 且最高萃取率可达 99.37%, 此时钙离子协萃因子为 11.54, 分配比为 158。随着 pH 增大, 镁离子萃取率呈先升后降趋势。pH 为 9.5 时镁离子浓盐水萃取率为 17.89%, 协萃因子为 0.58, 分配比为 0.22。由于 OH<sup>-</sup> 与 Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 分别形成的沉淀溶度积有较大差异, 保证了钙离子于高 pH 外水相中仍可连续被载体迁移至内水相, 维持钙离子的高分离效果。考虑在强碱性环境中 Span 80 分子中酯键易水解, 界面稳定性下降会影响离子萃取率, 因此, pH 不易过高。

### 2.4 乳液萃取时间对钙镁离子萃取分离率的影响

乳液萃取时间对钙镁离子萃取率的影响如图 7 所示。



1—Ca<sup>2+</sup> 萃取率; 2—Mg<sup>2+</sup> 萃取率

图 7 乳液萃取时间对钙镁离子萃取率的影响

由图7中可以看出,乳液萃取的初始6 min,乳液萃取速率快,15 min后萃取速率变缓。钙离子萃取率在3 min时达到70%,20 min时达到99%,几乎全部萃取入乳液内相。由于双载体对钙离子有高的选择性(高分配比),钙离子几乎完全被传递至液膜内,而外相镁离子被相对富集,实现了2种离子的高选择性分离。盐溶液中含量较高的金属离子易与油相中DB18C6和D2EHPA络合,故初始萃取速率较大。而外水相中离子浓度逐渐减小,络合机率减小,且随着萃取过程的推进,内相 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度逐渐减小,萃取效率大大降低,累积萃取率也就逐渐趋于平稳。因此,双载体乳化液膜分离时间30 min最适宜。

### 3 结论

双载体乳化液膜实现了对钙镁离子的高效选择性分离,并展现出良好的稳定性。二(2-乙基己基)磷酸酯(D2EHPA)和二苯并-18-冠醚-6(DB18C6)双载体的协同作用表现出良好的钙离子结合能力及传递能力,钙离子萃取率随载体含量的增大而增大。结合乳液稳定性及离子分离效果,优化内水相和双载体组成,得到乳液双载体和内相浓度分别为4% D2EHPA、0.017 mol/L DB18C6和0.18 mol/L  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , pH 9.5时,双载体乳化液的钙离子萃取率达到99%以上,钙离子分配比高达158,协萃因子为11.54,镁离子分配比为0.22,协萃因子仅为0.58,间接于外水相中得到了几乎不含钙离子的高浓度镁离子浓盐水,为浓盐水后续分离和资源再利用提供了技术参考。

### 参考文献

- [1] Shahabi M P, MuHugh A, Anda M, *et al.* A framework for planning sustainable seawater desalination water supply [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575: 826-835.
- [2] Jiménez H M A, Santos G L D L, Carbajal D S, *et al.* Alternatives for vacuum generation in unconventional seawater desalination systems [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57: 27085-27095.
- [3] Belkin N, Rahav E, Elifantz H, *et al.* The effect of coagulants and antiscalants discharged with seawater desalination brines on coastal microbial communities: A laboratory and in situ study from the southeastern Mediterranean [J]. *Water Research*, 2017, 110: 321-331.
- [4] Ge Q C, Yang L M, Cai J Z, *et al.* Hydroacid magnetic nanoparticles in forward osmosis for seawater desalination and efficient regeneration via integrated magnetic and membrane separations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 520: 550-559.
- [5] 黄鹏飞, 刘南希, 王锐浩, 等. 环渤海地区海水淡化发展研究 [J]. *环境科学与管理*, 2019, 44(12): 40-44.
- [6] Fernández-Torquemada Y, Carratalá A, Sánchez Lizaso J L. Impact of brine on the marine environment and how it can be reduced [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 167: 27-37.
- [7] Herrero-Gonzalez M, Admon N, Dominguez-Ramos A, *et al.* Environmental sustainability assessment of seawater reverse osmosis brine valorization by means of electrodialysis with bipolar membranes [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(2): 1256-1266.
- [8] Jones E, Qadir M, van Vliet M T H, *et al.* The state of desalination and brine production: A global outlook [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 657: 1343-1356.
- [9] Reig M, Casas S, Valderrama C, *et al.* Integration of monopolar and bipolar electrodialysis for valorization of seawater reverse osmosis desalination brines: Production of strong acid and base [J]. *Desalination*, 2016, 398: 87-97.
- [10] 肖燕飞, 黄小卫, 冯宗玉, 等. 镁盐浸出离子吸附型稀土矿的环境影响评价及展望 [J]. *中国稀土学报*, 2015, 33(1): 1-9.
- [11] 范宇睿, 吴灵珠, 蔡依辛, 等. 二甲基二烯丙基氯化铵-镁盐改性甘蔗渣对染料废水脱色研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(8): 1580-1586.
- [12] Dong Z L, Zhang Y S, Cai R H. Study on calcium and magnesium removal from salt type brine by sodium hydroxide and sodium carbonate for salt water production by nanofiltration [J]. *Journal of Salt and Chemical Industry*, 2013, 42(3): 48-52.
- [13] Qin C H, Wang R, Ma W. Characteristics of calcium adsorption by Ca-Selectivity zeolite in fixed-pH and in a range of pH [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156: 540-545.
- [14] Herce-Sesa B, López-López J A, Moreno C. Ionic liquid solvent bar micro-extraction of  $\text{CdCl}_n(n=2)$ -species for ultra-trace Cd determination in seawater [J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 306-312.
- [15] Katsuta S, Saito Y, Takahashi S. Application of a lithium-ion selective metallacrown to extraction-spectrophotometric determination of lithium in saline water [J]. *Anal Sci*, 2018, 34(2): 189-193.
- [16] Foster J T T, Hu Y, Boyer T H. Affinity of potassium-form cation exchange resin for alkaline earth and transition metals [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 175: 229-237.
- [17] Eyupoglu V, Kumbasar R A. Extraction of Ni(II) from spent Cr-Ni electroplating bath solutions using LIX 63 and 2BDA as carriers by emulsion liquid membrane technique [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2015, 21: 303-310.
- [18] Sulaiman R N R, Othman N, Amin N A S. Emulsion liquid membrane stability in the extraction of ionized nanosilver from wash water [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2014, 20(5): 3243-3250.
- [19] Avinash B, Lende M K D V, Kulkarni P D M A. Emulsion ionic liquid membranes (EILMs) for removal of Pb(II) from aqueous solutions [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 52316-52323.

评估不同 MCNOs 复合比样品的光催化性能,结果表明,当  $m(\text{MCNOs}) : m[\text{TiO}_2(\text{S})] = 4 : 100$  时,所制得的 4% MCNOs/TiO<sub>2</sub>(S) 表现出最佳的光催化性能。此外,以 10 mg/L 的 RhB 溶液作为目标降解溶液确定了材料的最佳投加质量浓度为 0.55 g/L。

### 参考文献

- [1] Schenider J, Matsuoka M, Takeuchi M, *et al.* Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Mechanisms and materials [J]. *Chem Rev*, 2014, 114: 9919–9986.
- [2] Liu C, Yang D, Jiao Y, *et al.* Biomimetic synthesis of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 38(5): 3824–3832.
- [3] Chen Y F, Huang W X, He D L, *et al.* Construction of heterostructured g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 14(6): 14405–14414.
- [4] Uiih K, Ye S, Jo S B, *et al.* Optical and photocatalytic properties of novel heterogeneous PtSe<sub>2</sub>-graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized via ultrasonic assisted techniques [J]. *Ultrason Sonochem*, 2014, 21: 1849–1857.
- [5] 孙晓锋,李驰,夏修阳,等.半纤维素/TiO<sub>2</sub> 复合凝胶的光催化降解性能[J].*化工学报*,2016,67(5):2070–2077.
- [6] Gui M M, Chai S P, Xu B Q, *et al.* Preparation and characterization of nanostructured MWCNT-TiO<sub>2</sub> composite materials for photocatalytic water treatment applications [J]. *Mater Res Bull*, 2008, 43: 958–967.
- [7] Park E, Le H, Chin S, *et al.* Synthesis and enhanced photocatalytic activity of Mn/TiO<sub>2</sub> mesoporous materials using the impregnation method through CVC process [J]. *Porous Mater*, 2012, 19: 877–881.
- [8] 徐延明,赵明,李坚,等.氨基酞菁-二氧化钛可见-近红外光催化剂的制备及其性能[J].*化工学报*,2016,67(5):1915–1921.
- [9] Javier A I, Elena M, Arturo E, *et al.* Minimizing camera-eye optical aberrations during the 3D reconstruction of retinal structures [C]// SPIE Photonics Europe. Brussels; SPIE, 2010; 77231F–77231F–10.
- [10] Elena M P, Arturo E R. Three-dimensional reconstruction of blood vessels extracted from retinal fundus images [J]. *Optic Express*, 2012, 20(10): 11451–11465.
- [11] Lakshminarayana V. The human eye: A model system for teaching optics [C]// Education and Training in Optics and Photonics. Asaph; SPIE, 2009; 40–50.
- [12] Blaker J W. Toward an adaptive model of the human eye [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1980, 70(2): 220–223.
- [13] 吴骏,肖志涛,张芳,等.结合自适应脉冲耦合神经网络和最大类间方差准则的眼底图像血管自动检测方法[J].*电子与信息学报*,2013,35(10):2411–2417.
- [14] 肖志涛,赵北方,张芳,等.基于 k 均值聚类 and 自适应模板匹配的眼底出血点检测方法[J].*中国生物医学工程学报*,2015,34(3):264–271.
- [15] Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation [J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 707–709.
- [16] Skowronski J M, Knofczyshi K. Catalytically graphitized glasslike carbon examined as anode for lithium-ion cell performing athigh charge/discharge rates [J]. *J Power Sources*, 2009, 194: 81–87.
- [17] Borgohain R, Yang J, Selegu J P, *et al.* Controlled synthesis, efficient purification, and electrochemical characterization of arc-discharge carbon nano-onions [J]. *Carbon*, 2014, 66: 272–284.
- [18] 何余生,忠李,奚红霞,等.气固吸附等温线的研究进展[J].*离子交换与吸附*,2004,20(4):376–384.
- [19] Zhao L, Yu J. Controlled synthesis of highly dispersed TiO<sub>2</sub> nanoparticles using SBA-15 as hard template [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2006, 304(1): 84–91.
- [20] Prokes S M, Gole J L, Chen X, *et al.* Defect-related optical behavior in surface modified TiO<sub>2</sub> nanostructures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 15(1): 161–167.
- [21] Liu B, Zeng H C. Carbon nanotubes supported mesoporous mesocrystals of anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(8): 2711–2718.
- [22] Soler-Illia G J D A A, Louis A, Sanchez C. Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(2): 750–759.
- [23] 童学强,徐志标,曹秀茹.微涡旋水力澄清器中颗粒物 Zeta 电位试验研究[J].*水处理技术*,2010,36(7):36–39.
- [24] Lu Z, Chen F, He M, *et al.* Microwave synthesis of a novel magnetic imprinted TiO<sub>2</sub> photocatalyst with excellent transparency for selective photodegradation of enrofloxacin hydrochloride residues solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 15–26. ■
- [25] Hussein M A, Mohammed A A, Atiya M A. Application of emulsion and Pickering emulsion liquid membrane technique for wastewater treatment: An overview [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2019, 26(36): 36184–36204.
- [26] Albaraka Z. Carrier-mediated liquid membrane systems for lead (II) ion separations [J]. *Chemical Papers*, 2020, 74(1): 77–88.
- [27] Xie F, Wang W. Recovery of copper and cyanide from waste cyanide solutions using emulsion liquid membrane with LIX 7950 as the carrier [J]. *Environ Technol*, 2016, 38(15): 1961–1968.
- [28] Ferreira L C, Cardoso V L, Filho U C. Mn(II) removal from water using emulsion liquid membrane composed of chelating agents and biosurfactant produced in loco [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 29: 100792–100799.
- [29] Norela J, Norul Fatiha Mohamed N, Norasikin O. Extraction and recovery optimization of succinic acid using green emulsion liquid membrane containing palm oil as the diluent [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, 38(3): 13065–13074.
- [30] Kumar A, Thakur A, Panesar P S. A review on emulsion liquid membrane (ELM) for the treatment of various industrial effluent streams [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2019, 18: 153–182. ■

(上接第 139 页)