

功能性离子液体在金属萃取分离中的研究进展

王 威^{a,b*} 陈 继^c 刘红召^{a,b} 杨华玲^d 曹耀华^{a,b} 高照国^{a,b} 张 博^{a,b}

(^a中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所 郑州 450006; ^b河南省黄金资源综合利用重点实验室 郑州 450006;

^c中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022; ^d南通大学化学与化学工程学院 江苏 南通 226019)

摘 要 近年来,离子液体在金属萃取领域的研究受到广泛关注,主要集中在两个方面,一是疏水性离子液体作为“绿色”溶剂用于金属离子萃取;二是带有官能团的功能性离子液体作为萃取剂用于金属离子萃取,其中,后者是目前研究的热点。本文主要对近年来功能性离子液体萃取分离放射性金属、重金属和稀土金属等研究进行综述,并对其未来发展进行了展望。

关键词 功能性离子液体;萃取;金属离子

中图分类号:O658.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)07-0733-10

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.07.140441

由于具有宽液程、低蒸汽压、物化性质可调、电化学窗口宽、导电性良好和热稳定性高等特殊性质,离子液体与超临界流体及双水相被公认为三大绿色溶剂^[1-2]。作为“绿色”溶剂,离子液体已经被广泛用于诸多领域^[3-8],其中一个重要研究方向是离子液体在金属萃取分离中的应用。1999年,Dai等^[4]最早进行了离子液体在金属离子萃取方面的研究。研究表明,以1-乙基-3-甲基咪唑二(三氟甲基磺酰)酰亚胺(EtMeImTf₂N)为溶剂,二环己基18冠6(DCH18C6)萃取Sr²⁺的分配比(*D*)比传统有机溶剂甲苯和氯仿高出4个数量级。该报道引起了人们研究离子液体在金属萃取领域应用的兴趣。

离子液体在金属萃取领域的研究主要集中在两个方面,一是疏水性离子液体作为“绿色”溶剂用于金属离子萃取;二是带有官能团的功能性离子液体(task specific ionic liquids)作为萃取剂用于金属离子萃取。其中,功能性离子液体作为一种特殊的离子液体,在金属萃取领域受到越来越多的关注^[9-11]。功能性离子液体是指在离子液体的阴、阳离子上带有官能团的一类离子液体,这类特殊的离子液体不仅具有离子液体自身的性质,还带有官能团的性质,是目前离子液体发展的一个重要方向。早在2001年,Rogers等^[9]报道了一类含有硫脲官能团的离子液体,并且研究了该类离子液体对Hg²⁺和Cd²⁺的萃取性能。研究表明,该类离子液体对Hg²⁺和Cd²⁺具有较高的萃取能力,引起人们的广泛关注,也揭开了人们研究功能性离子液体萃取金属领域的序幕。近年来,部分科研工作者对离子液体在金属萃取领域的研究进行了综述,如:孙晓琦等^[12]系统评述了离子液体萃取金属离子的分配规律、萃取机理、缺陷,并展望了离子液体在环境分析化学领域的应用前景;Liu等^[13]对离子液体在稀土绿色分离领域的研究进行了评述,Sun等^[14]对离子液体在核燃料循环利用方面的研究进行了总结;陈仁坦等^[15]对离子液体在重金属萃取中的应用进行了综述。本文主要就近年来国内外关于功能性离子液体在金属萃取分离领域的研究进展进行了评述,并对其在该领域的发展进行展望。

1 离子液体在萃取放射性金属方面的应用

2002,Allen等^[16]研究了离子液体的抗辐射性能,研究表明,相比于传统有机溶剂,离子液体具有较好的抗辐射性。关于离子液体萃取分离放射性金属元素的研究很多,但主要集中在离子液体做溶剂方面的研究,而功能性离子液体在萃取分离放射性金属元素的报道较少。2006年,Ouadi等^[17]报道了

2014-12-22 收稿,2015-04-08 修回,2015-05-06 接受

中国地质调查项目[2013]01-039-001,青年科学基金项目(21401110),稀土资源利用国家重点实验室开放课题(RERU2014016)资助

通讯联系人:王威,助理研究员;Tel/Fax:0371-68632015;E-mail:wangwei4034@163.com;研究方向:金属矿产资源综合利用

一类含 2-羟基苯胺的功能性离子液体(离子液体结构如图 1 所示),并研究了他们萃取放射性元素 Am^+ 的性质,实验结果表明该类功能性离子液体能够萃取 Am^+ ,萃取机理为阳离子交换机理(萃取机理如方程 1 所示),并且负载有机相中的 Am^+ 可以用酸性溶液进行反萃,反萃率达 99% 以上。

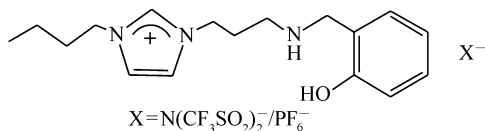
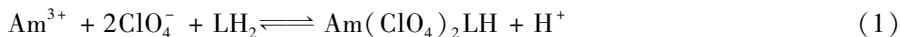


图 1 功能性离子液体 1-(2-羟基苯甲氨基)丙基-3-丙基-咪唑二(三氟甲基磺酰)酰亚胺和 1-(2-羟基苯甲氨基)丙基-3-丙基-咪唑六氟磷酸结构^[17]

Fig. 1 The structure of task specific ionic liquids [1-(2-hydroxyphenyl-methylamino) propyl-3-propyl-imidazole] [Tf_2N] and [1-(2-hydroxyphenyl-methylamino) propyl-3-propyl-imidazole] [PF_6]^[17]



2007 年, Ouadi 等^[18]又设计合成了 3 种含有磷酰基的功能性离子液体(离子液体结构如图 2 所示),并且研究该类功能性离子液体萃取 UO_2^{2+} 的性能。实验结果表明, N,N,N -三甲氨基丙氨基磷酸二丁酯二(三氟甲基磺酰)酰亚胺(TSIL1)对 UO_2^{2+} 具有较高的萃取能力,在相同条件下对比 TSIL1 与常规 UO_2^{2+} 萃取剂 TBP 萃取 UO_2^{2+} 的能力, TSIL1 体系萃取 UO_2^{2+} 的分配比达到 170, 比 TBP 体系的 4.7 高出 35 倍,但文章没有对萃取机理进行讨论。李宏宇等^[19]也研究了一类含磷酰基的功能性离子液体萃取 UO_2^{2+} 的性质(离子液体结构如图 3 所示),研究结果表明,所设计的功能性离子液体对 UO_2^{2+} 有良好的萃取能力,与 TBP 复配使用萃取性能更优。

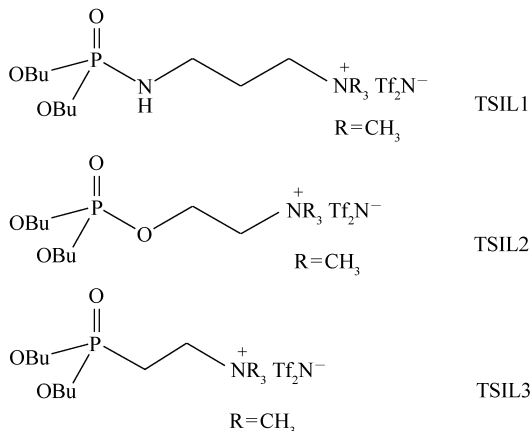


图 2 功能性离子液体 N,N,N -三甲氨基丙氨基磷酸二丁酯二(三氟甲基磺酰)酰亚胺(TSIL1)、 N,N,N -三甲氨基乙氧基磷酸二丁酯二(三氟甲基磺酰)酰亚胺(TSIL2)和 N,N,N -三甲氨基乙基磷酸二丁酯二(三氟甲基磺酰)酰亚胺(TSIL3)结构^[18]

Fig. 2 The structure of task specific ionic liquids [N,N -dimethylamino propylamino dibutyl phosphate] [Tf_2N] (TSIL1), [N,N -dimethylamino propoxy dibutyl phosphate] [Tf_2N] (TSIL2) and [N,N -dimethylamino ethyl dibutyl phosphate] [Tf_2N] (TSIL3)^[18]

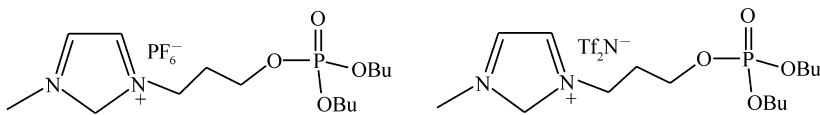


图 3 功能性离子液体 1-(二丁氧基磷酰氧基)丙基-3-甲基咪唑六氟磷酸和 1-(二丁氧基磷酰氧基)丙基-3-甲基咪唑二(三氟甲基磺酰)酰亚胺结构^[19]

Fig. 3 The structure of task specific ionic liquids [1-(dibutoxy phosphorus acyloxy) propyl-3-methyl imidazole] [Tf_2N] and [1-(dibutoxy phosphorus acyloxy) propyl-3-methyl imidazole] [PF_6]^[19]

2 功能性离子液体在萃取过渡金属和重金属方面的应用

重金属污染不仅造成生态环境恶化,并且直接危害人类健康。近年来,关于如何解决重金属离子污染的问题已经成为人们关注的重要环境问题。通过正、负离子的设计,制备具有特定官能团的功能性离子液体对水中重金属进行萃取去除研究是本类研究的一个重要方面。

2002 年,Visser 等^[20]设计合成了一类阳离子部分含有尿素、硫脲、硫醚等官能团的功能性离子液体(功能性离子液体结构如图 4 所示),并研究了这类功能性离子液体对 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 的萃取性能。实验结果表明,含硫醚官能团的功能性离子液体对 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 的分配系数均较高,并且对 Cd^{2+} 的萃取能力更强。而含脲和硫脲官能团的功能性离子液体对 Hg^{2+} 表现出较高的选择性,对 Cd^{2+} 几乎不萃取。

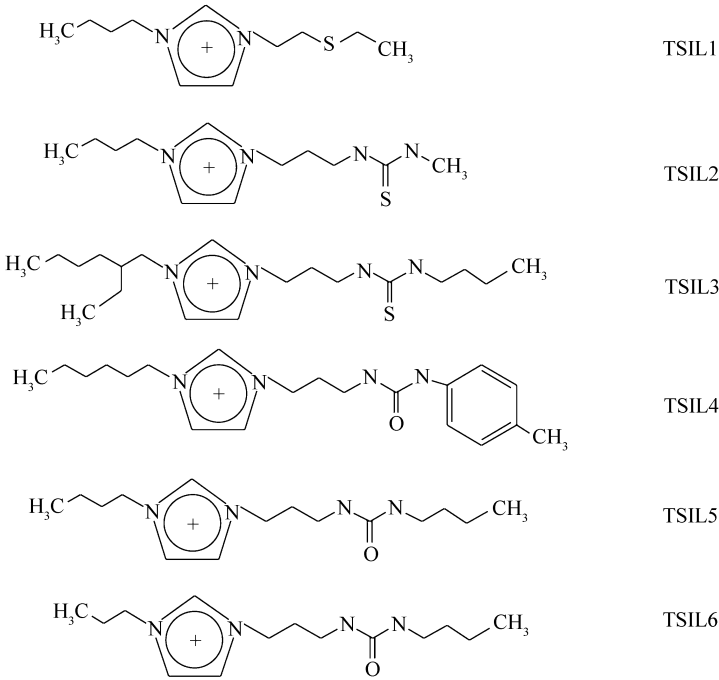


图 4 功能性离子液体 1-(乙硫基)乙基-3-丁基咪唑六氟磷酸(TSIL1),1-((甲氨基)硫代甲酰胺基)丙基-3-丁基-咪唑六氟磷酸(TSIL2),1-((丁氨基)硫代甲酰胺基)丙基-3-(2-(乙基)己基)-咪唑六氟磷酸(TSIL3),1-((4-(甲基苯氨基)硫代甲酰胺基)丙基-3-己基-咪唑六氟磷酸(TSIL4),1-((丁氨基)硫代甲酰胺基)丙基-3-丁基-咪唑六氟磷酸(TSIL5),1-((丁氨基)硫代甲酰胺基)丙基-3-丙基-咪唑六氟磷酸(TSIL6)结构^[20]

Fig.4 The structure of task specific ionic liquids [1-(ethylthio) ethyl-3-butyl-imidazole] [PF_6] (TSIL1), [1-((methylamino) thio-carboxamido) propyl-3-butyl-imidazole] [PF_6] (TSIL2), [1-((butylamino) thio-carboxamido) propyl-3-(2-(ethyl) hexyl)-imidazole] [PF_6] (TSIL3), [1-((4-(methylphenylamino) thio-carboxamido) propyl-3-hexyl-imidazole] [PF_6] (TSIL4), [1-((butylamino) thio-carboxamido) propyl-3-butyl-imidazole] [PF_6] (TSIL5), [1-((butylamino) thio-carboxamido) propyl-3-propyl-imidazole] [PF_6] (TSIL6) ^[20]

2008 年,Kogelnig 等^[21]制备了 3 种由三辛基甲基氯化铵(A336)阳离子部分和硫代水杨酸阴离子/苯甲酸阴离子/正己酸阴离子部分构成的功能性离子液体(离子液体结构如图 5 所示),并研究了甲基三辛基铵硫代水杨酸([A336][TS])对水中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+} 金属离子的萃取性质,实验结果表明,这类功能性离子液体具有萃取上述金属离子的性能,可用作金属离子的萃取剂。

2010 年,Egorov 等^[22]详细研究了功能性离子液体甲基三辛基铵硫代水杨酸([A336][HSal])萃取过渡金属(Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+})的性质。研究结果表明,[A336][HSal]对过渡金属有选择萃取分离的性质,因此可以用于过渡金属离子的分离。文章讨论了[A336][HSal]萃取过渡金属离子的机理,认为萃取过程为阴离子交换过程(萃取机理如方程 2)。

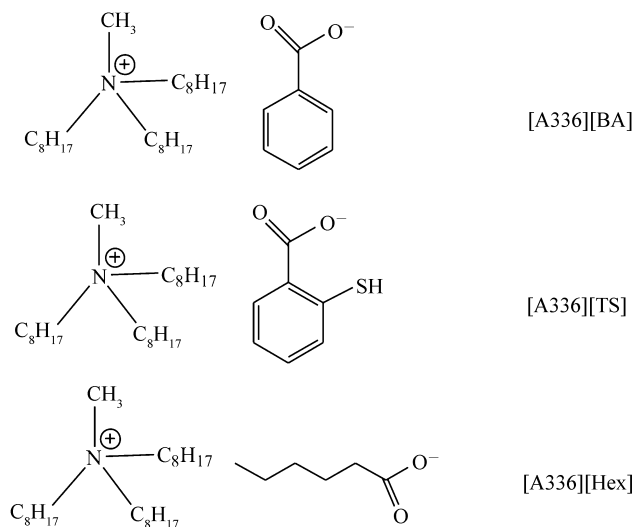


图 5 功能性离子液体甲基三辛基铵苯甲酸([A336][BA])、甲基三辛基铵硫代水杨酸([A336][TS])和甲基三辛基铵正己酸([A336][Hex])结构^[21]

Fig. 5 The structure of task specific ionic liquids [tricaprylmethylammonium] [benzoate] ([A336][BA]), [tricaprylmethylammonium] [thiosalicylate] ([A336][TS]) and [tricaprylmethylammonium] [hexanoate] ([A336][Hex])^[21]



2010 年, Liu 等^[23] 制备了功能性离子液体甲基三辛基铵二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸([A336][C272])和十四烷基三己基膦二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(Cyphos IL104)硅胶材料(离子液体结构如图 6 所示),并研究了其吸附 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的性质,实验结果表明,该吸附材料对 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)具有较高的吸附容量。

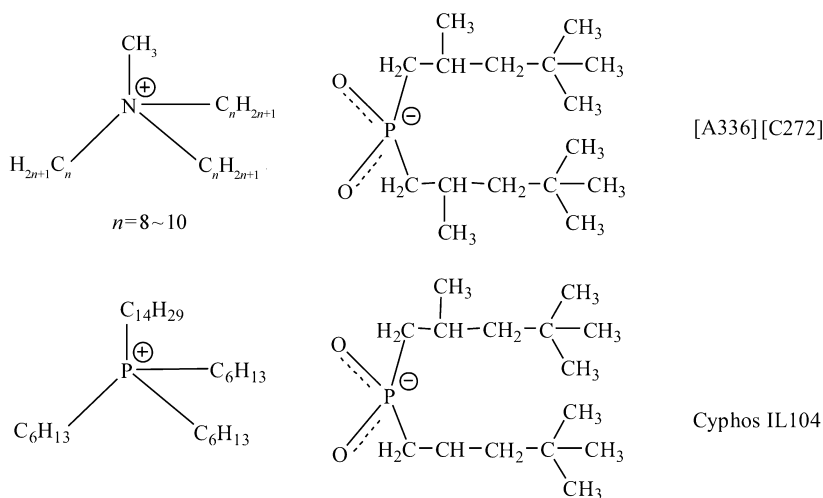


图 6 功能性离子液体甲基三辛基铵二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸([A336][C272])和十四烷基三己基膦二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(Cyphos IL 104)结构^[23]

Fig. 6 The structure of task specific ionic liquids [tricaprylmethylammonium] [bis(-triethyl-pentyl) phosphinic acid] ([A336][C272]) and [tetradecyltriethylphosphonium] [bis(-triethyl-pentyl) phosphinic acid] (Cyphos IL 104)^[23]

2010 年, Sun 等^[24] 研究了功能性离子液体甲基三辛基铵仲辛基苯氧乙酸([A336][CA-12])(离子液体结构如图 7)萃取分离 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的性质,实验结果表明,功能性离子液体[A336][CA-12]对 Co^{2+} 、

Ni^{2+} 具有较高的萃取能力,并且该萃取体系易反萃,作为环境友好的萃取体系富集分离 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 有很好的应用前景。

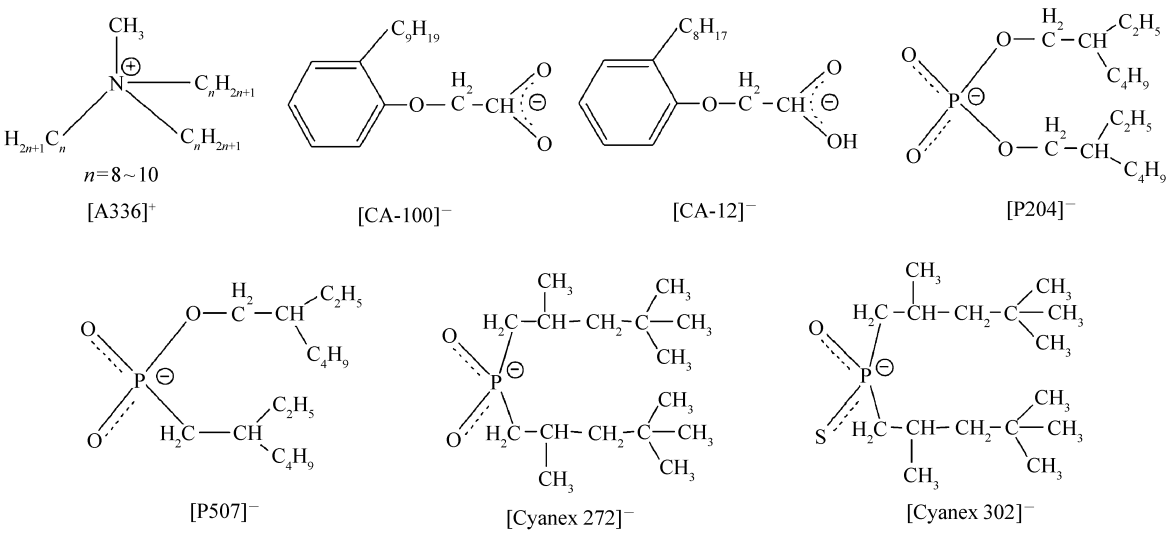


图 7 功能性离子液体甲基三辛基铵仲辛基苯氧乙酸([A336][CA-12]),甲基三辛基铵仲壬基苯氧乙酸([A336][CA-100]),甲基三辛基铵二(2-乙基己基)磷酸酯([A336][P204]),甲基三辛基铵 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯([A336][P507]),甲基三辛基铵双(2,4,4-三甲基戊基)磷酸([A336][Cyanex272]),甲基三辛基铵双(2,4,4-三甲苯基)单硫代磷酸([A336][Cyanx302])结构^[24]

Fig. 7 The structure of task specific ionic liquids [tricaprylmethylammonium] [sec-octylphenoxy acetic acid] ([A336][CA-12]), [tricaprylmethylammonium] [sec-nonylphenoxy acetic acid] ([A336][CA-100]), [tricaprylmethylammonium] [di (2-ethylhexyl) phosphate] ([A336][P204]), [tricaprylmethylammonium] [2-ethylhexyl phosphoricacid mono(2-ethylhexyl) ester] ([A336][P507]), [bis(-triethyl-pentyl) phosphinic acid] ([A336][Cyanex272]) and [tricaprylmethylammonium] [bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid] (Cyanex302)^[24]

2011 年,Fischer 等^[25]研究了 3 种功能性离子液体对公共污水和工业废水中重金属离子的萃取能力(离子液体结构如图 8 所示),发现含有硫醇或硫醚的功能性离子液体十四烷基三己基磷 2-(甲基硫代)苯甲酸([P66614][MTBA])、十四烷基三己基磷硫代水杨酸([P66614][TS])、十四烷基三己基磷水杨酸([P66614][Sal])对公共污水中的 Ag^+ 、 Hg^{2+} 和 Cu^{2+} 都表现出很强的萃取能力,并且,[P66614][Ts]对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的萃取率和选择性都很高,适合用于工业废水中重金属离子的脱除。

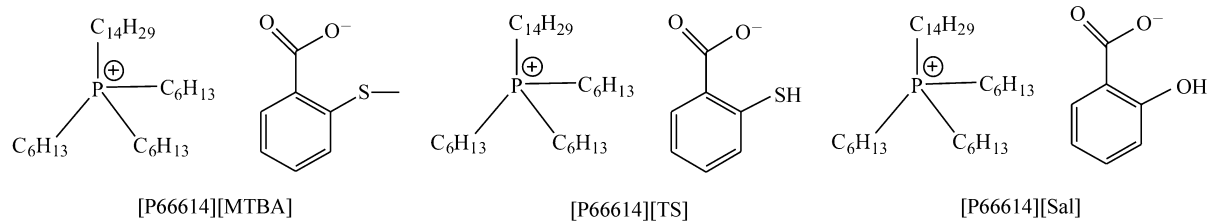


图 8 功能性离子液体十四烷基三己基磷 2-(甲基硫代)苯甲酸([P66614][MTBA])、十四烷基三己基磷硫代水杨酸([P66614][TS])和十四烷基三己基磷水杨酸([P66614][Sal])结构^[25]

Fig. 8 The structure of task specific ionic liquids [trihexyl(tetradecyl) phosphonium] [2-(methylthio) benzoate] ([P66614][MTBA]), [trihexyl(tetradecyl) phosphonium] [thiosalicylate] ([P66614][TS]), [trihexyl(tetradecyl) phosphonium] [salicylate] ([P66614][Sal])^[25]

3 离子液体在萃取稀土金属方面的应用

稀土金属是由第三副族中的镧系元素及与其性质相似的钪和钇 17 种元素组成的,由于其具有独特的 4f 电子层结构、较大的原子磁矩、较强的自旋轨道耦合等性质被广泛应用于石油化工、纺织、催化、磁性材料、荧光材料等领域,是重要的战略资源^[26-28]。然而,稀土间的化学性质极为相似,使得稀土分离提纯比较困难。近年来,国内外研究人员对功能性离子液体在稀土金属萃取方面的应用进行了较为广泛的研究。朱涛峰等^[29]利用微波合成的方式制备了一类阳离子含膦氧官能团的功能性离子液体(离子液体结构如图 9 所示),并研究了他们萃取稀土钪的性质,实验结果表明,功能性离子液体 1-((1-苯基-1-乙氧基)磷酰基)-丙基-*N,N,N*-三乙基铵二(三氟甲基磺酰)酰亚胺(TSIL5)对钪有较好的萃取性能。

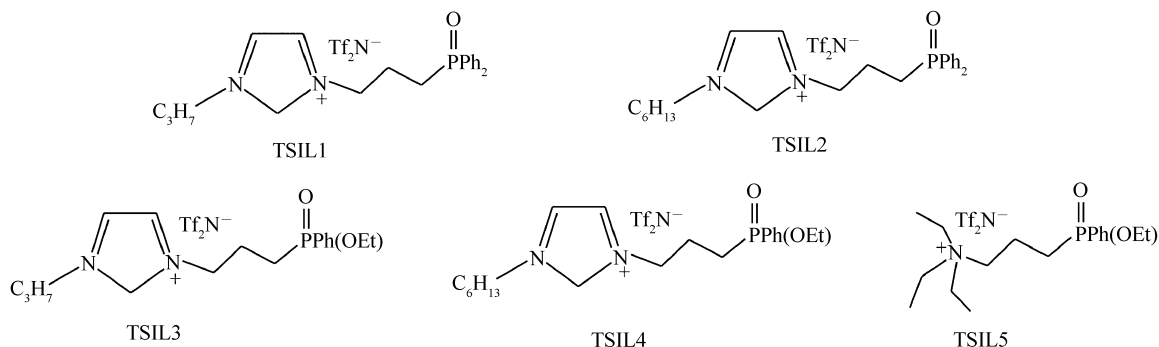


图 9 功能性离子液体 1-(二苯基磷酰基)-丙基-3-丙基-咪唑二(三氟甲基磺酰)酰亚胺(TSIL1), 1-(二苯基磷酰基)-丙基-3-己基-咪唑二(三氟甲基磺酰)酰亚胺(TSIL2), 1-((1-苯基-1-乙氧基)磷酰基)-丙基-3-丙基-咪唑二(三氟甲基磺酰)酰亚胺(TSIL3), 1-((1-苯基-1-乙氧基)磷酰基)-丙基-3-己基-咪唑二(三氟甲基磺酰)酰亚胺(TSIL4), 1-((1-苯基-1-乙氧基)磷酰基)-丙基-*N,N,N*-三乙基铵二(三氟甲基磺酰)酰亚胺(TSIL5)结构^[29]

Fig.9 The structure of task specific ionic liquids [1-(diphenyl phosphoryl)-propyl-3-propyl-imidazole] [Tf₂N] (TSIL1), [1-(diphenyl phosphoryl)-propyl-3-hexyl-imidazole] [Tf₂N] (TSIL2), [1-((1-phenyl-1-ethoxy) phosphoryl)-propyl-3-propyl-imidazole] [Tf₂N] (TSIL3), [1-((1-phenyl-1-ethoxy) phosphoryl)-propyl-3-hexyl-imidazole] [Tf₂N] (TSIL4), [1-((1-phenyl-1-ethoxy) phosphoryl)-propyl-N,N,N-triethylammonium] [Tf₂N] (TSIL5)^[29]

中国科学院长春应用化学研究所的陈继课题组在功能性离子液体萃取稀土方面进行了较为系统的研究^[10-11,30-35]。2010 年, Sun 等^[30]设计合成了一系列以 A336 阳离子部分和传统稀土磷酸类萃取剂, 羧酸类萃取剂阴离子部分组成的功能性离子液体(离子液体结构如图 7), 由于该类功能性离子液体阳离子部分和阴离子部分对稀土均具有络合能力, 所以称其为双功能离子液体(Bifunctional ionic liquids)。Sun 等^[10]对甲基三辛基铵二(2-乙基己基)磷酸酯([A336][P204])萃取 Eu³⁺ 的性能进行了详细研究, 实验结果表明, [A336][P204]对 Eu³⁺ 具有较高的萃取能力, 在相同条件下, [A336][P204]比组成它的前驱体 A336 和 P204 的协同萃取体系对 Eu³⁺ 的萃取率高 20 倍以上, 这是由于双功能性离子液体萃取稀土过程中存在内协同效应(双功能离子液体体系的内协同效应与传统的协同效应不同, 它是指由双功能离子液体阴、阳离子之间相互作用产生的协同效应)。并且, 该功能性离子液体萃取 Eu³⁺ 的机理为中性络合机理(萃取机理如方程 3), 避免了萃取过程中功能性离子液体的损失。



随后, Wang 等^[31]研究了 [A336][CA-12]/[CA-100] 在氯盐体系下萃取稀土的性能, Yang 等^[32]研究了 [A336][CA-12]/[CA-100] 在硝酸盐体系下萃取稀土的性能, Zhang 等^[11]研究了 [A336][P204]/[P507] 萃取 Ce⁴⁺ 及 Ce⁴⁺ 和 F⁻ 体系的性能, Yang^[33] 并且研究了 [A336][P204]/[P507] 从荧光粉中回收稀土的性能。以上研究均表明, 该类功能性离子液体萃取稀土

是存在内协同效应,萃取机理为中性络合机理。该类功能性离子液体是以现有稀土萃取剂为前驱体制备,制备成本不高,且萃取稀土机理为中性络合机理,避免了离子液体流失带来的萃取成本增加和对水相的污染,具有一定的工业应用前景。Yang 等^[36-37]在热力学研究的基础上,对[A336][P204]/[P507]萃取 Ce^{4+} 及 Ce^{4+} 和 F^{-} 体系的动力学性能和[A336][CA-12]萃取 La^{3+} 的动力学性能进行了研究,为该类功能性离子液体的工业应用提供了更多的基础数据。2014 年, Sun 等^[38-39]研究了以二(2-乙基己基)磷酸酯(HDEHP)/2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯(HEH[EHP])阴离子部分和不同季铵盐阳离子部分组成的功能性离子液体萃取稀土的性质(离子液体结构如图 10 所示),实验结果表明,季铵盐阳离子部分的改变对功能性离子液体萃取稀土的萃取率和稀土间的分配比均匀影响,通过改变功能性离子液体阳离子或者阴离子结构可以实现对特定稀土的高选择性。

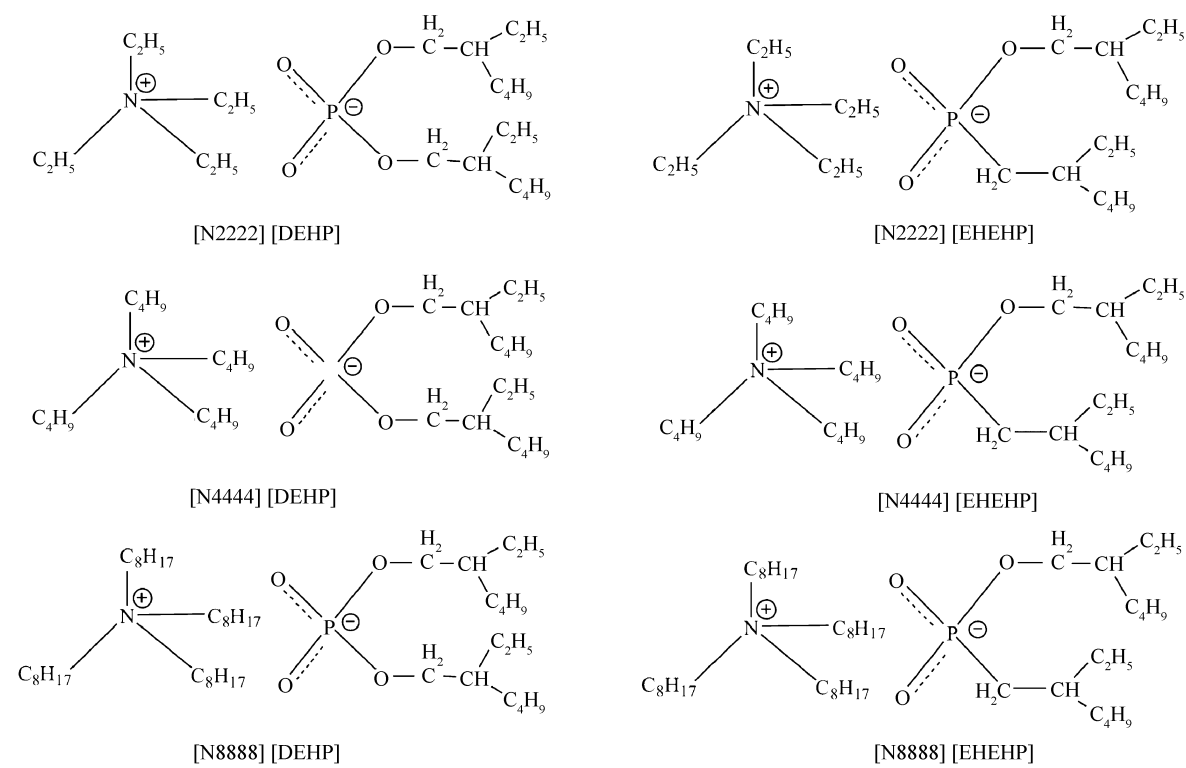


图 10 功能性离子液体四乙基铵二(2-乙基己基)磷酸酯([N2222][HDEHP]),四乙基铵 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯([N2222][HEHEHP]),四丁基铵二(2-乙基己基)磷酸酯([N4444][HDEHP]),四丁基铵 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯([N4444][HEHEHP]),四辛基铵二(2-乙基己基)磷酸酯([N8888][HDEHP]),四辛基铵 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯([N8888][HEHEHP])结构^[38-39]

Fig. 10 The structure of task specific ionic liquids [tetraethylammonium] [di (2-ethylhexyl) phosphate] ([N2222] [HDEHP]), [tetraethylammonium] [2-ethylhexyl phosphoricacid mono (2-ethylhexyl) ester] ([N2222] [HEHEHP]), [tetrabutylammonium] [di (2-ethylhexyl) phosphate] ([N4444] [HDEHP]), [tetrabutylammonium] [2-ethylhexyl phosphoricacid mono (2-ethylhexyl) ester] ([N4444] [HEHEHP]), [tetraoctylammonium] [di (2-ethylhexyl) phosphate] ([N8888] [HDEHP]), [tetraoctylammonium] [2-ethylhexyl phosphoricacid mono (2-ethylhexyl) ester] ([N8888] [HEHEHP])^[38-39]

5 结论和展望

近年来,设计对特定金属离子具有萃取能力的功能性离子液体用于金属的萃取分离成为离子液体在萃取领域的一个研究热点。从现有文献报道中可以看出,相对于传统萃取剂,功能性离子液体对特定金属离子表现出更高的萃取能力和更优越的选择性,加之对环境友好的特性,功能性离子液体在金属萃

取领域上有广泛的应用前景。但是,目前功能性离子液体萃取金属离子机理研究尚处于初级阶段,对于某些金属分配机制尚不能完整解释,特别一些工程亟需的动力学参数较少。因此,需要更多的热力学机理和动力学机理研究为功能性离子液体的工业化应用提供更全面的数据。笔者认为,功能性离子液体的价格也是限制其走向工业化的一个瓶颈,在降低成本方面可以从以下3个方面进行研究:1)设计成本低廉的功能性离子液体用于金属萃取;2)加强功能性离子液体循环利用方面的研究,只有进行循环利用,才能降低成本,做到真正的绿色化学;3)把功能性离子液体负载到树脂或者硅胶材料上,降低其在操作过程中的损失。

参 考 文 献

- [1] DENG Youquan. Ionic Liquids-Property, Preparation and Application[M]. Beijing:China Petrochemical Press,2004:1-3 (in Chinese).
邓友全. 离子液体-性质、制备与应用[M]. 北京:中国石化出版社,2004:1-3.
- [2] Dietz M. Ionic Liquids as Extraction Solvents;Where do We Stand? [J]. *Sep Sci Technol*,2006,**41**(10):2047-2063.
- [3] Han X,Armstrong D W. Ionic Liquids in Separations[J]. *Acc Chem Res*,2007,**40**(11):1079-1086.
- [4] Dai S,Ju Y H,Barnes C E. Solvent Extraction of Strontium Nitrate by a Crownether Using Room-temperature Ionic Liquids [J]. *Dalton Trans*,1999,(8):1201-1202.
- [5] ZHANG Lipeng,WANG Xiaoming,YU Xianjin,*et al.* Study Progress on Electrodeposition of Aluminum and Its Alloys From Room Temperature Ionic Liquids[J]. *Chinese Hydrometall*,2010,**29**(4):220-224 (in Chinese).
张丽鹏,王晓铭,于先进,等. 室温离子液体中电沉积铝及铝合金的研究进展[J]. 湿法冶金,2010,**29**(4):220-224.
- [6] Shkrob I A,Marin T W,Jensen M P. Ionic Liquid Based Separations of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions[J]. *Ind Eng Chem Res*,2014,(53):3641-3653.
- [7] YOU Hongxing,WANG Yongyong,WANG Xuezhong,*et al.* Syntheses and Catalytic Applications of the Transition Metal Complex-functionalized Ionic Liquid[J]. *Prog Chem*,2013,**25**(10):1656-1666 (in Chinese).
尤洪星,王永勇,王雪珠,等. 过渡金属配合物功能化离子液体的合成及其在均相催化中的应用[J]. 化学进展,2013,**25**(10):1656-1666.
- [8] 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):4368-4372.
- [9] Visser A E,Swatloski R P,Reichert W M,*et al.* Task-specific Ionic Liquids for the Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions[J]. *Chem Commun*,2001,(1):135-136.
- [10] Sun X Q, Ji Y, Hu F C,*et al.* The Inner Synergistic Effect of Bifunctional Ionic Liquid Extractant for Solvent Extraction [J]. *Talanta*,2010,(81):1877-1883.
- [11] Zhang D L,Wang W,Deng Y F,*et al.* Extraction and Recovery of Cerium(IV) and Fluorine(I) from Sulfuric Solutions Using Bifunctional Ionic Liquid Extractants[J]. *Chem Eng J*,2012,(179):19-25.
- [12] SUN Xiaoqi,XU Aimei,CHEN Ji,*et al.* Application of Room Temperature Ionic Liquid-Based Extraction for Metal Ions [J]. *Chinese J Anal Chem*,2007,**35**(4):597-604 (in Chinese).
孙晓琦,徐爱梅,陈继,等. 离子液基萃取金属离子的研究进展[J]. 分析化学,2007,**35**(4):597-604.
- [13] Liu Y H,Chen J,Li D Q. Application and Perspective of Ionic Liquids on Rare Earths Green Separation[J]. *Sep Sci Technol*,2012,**47**:223-232.
- [14] Sun X Q,Luo H M,DAI S. Ionic Liquids-Based Extraction:A Promising Strategy for the Advanced Nuclear Fuel Cycle[J]. *Chem Rev*,2012,**112**(4):2100-2128.
- [15] CHEN Rentan,LIU Zhichang,MENG Xianghai,*et al.* Advances in Heavy Metal Ion Extraction with Ionic Liquids[J]. *Chem Ind Eng Prog*,2013,**32**(11):2757-2763 (in Chinese).
陈仁坦,刘植昌,孟祥海,等. 离子液体萃取重金属离子的研究进展[J]. 化工进展,2013,**32**(11):2757-2763.
- [16] Allen D,Baston G,Bradley A E,*et al.* An Investigation of the Radio Chemical Stability of Ionic Liquids[J]. *Green Chem*,2002,**4**(2):152-158.
- [17] Ouadi A,Gadenne B,Hesemann P,*et al.* Task-specific Ionic Liquids Bearing 2-Hydroxybenzylamine Units;Synthesis and Americium-extraction Studies[J]. *Chem Eur J*,2006,**12**(11):3074-3081.
- [18] Ouadi A,Klimchuk O,Gaillard C,*et al.* Solvent Extraction of U(VI) by Task Specific Ionic Liquids Bearing Phosphoryl Groups[J]. *Green Chem*,2007,**9**(11):1160-1162.

- [19] LI Hongyu, SHEN Lihong, ZHANG Le, *et al.* Synthesis of Imidazole-type TSIL and Extraction for Uranium (VI) [J]. *At Energy Sci Technol*, 2014, **48** (3) : 390-394 (in Chinese).
李宏宇, 申利红, 张乐, 等. 咪唑型功能离子液体合成及其对铀 VI 的萃取 [J]. 原子能科学技术, 2014, **48** (3) : 390-394.
- [20] Visser A E, Swatoski R P, Reichert W M. 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) : 2523-2529.
- [21] Kogelnig D, Stojanovic A, Galanski M, *et al.* Greener Synthesis of New Ammonium Ionic Liquids and Their Potential as Extracting Agents [J]. *Tetrahedron Lett*, 2008, **49** (17) : 2782-2785.
- [22] Egorov V M, Djigailo D I, Momotenko D S, *et al.* Task-specific Ionic Liquid Trioctylmethylammonium Salicylate as Extraction Solvent for Transition Metal Ions [J]. *Talanta*, 2010, **80** : 1177-1182.
- [23] Liu Y H, Guo L, Zhu L L, *et al.* Removal of Cr (III , VI) by Quaternary Ammonium and Quaternary Phosphonium Ionic Liquids Functionalized Silica Materials [J]. *Chem Eng J*, 2010, **158** : 108-114.
- [24] Sun X Q, Ji Y, Zhang L, *et al.* Separation of Cobalt and Nickel Using Inner Synergistic Extraction from Bifunctional Ionic Liquid Extractant (Bif-ILE) [J]. *J Hazard Mater*, 2010, **182** : 447-452.
- [25] Fischer L, Falta T, Koellensperger G, *et al.* Ionic Liquids for Extraction of Metals and Metal Containing Compounds from Communal and Industrial Waste Water [J]. *Water Res*, 2011, **45** (15) : 4601-4614.
- [26] XU Guangxian. Rare Earths [M]. 2ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 1-3 (in Chinese).
徐光宪. 稀土 [M]. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 1-3.
- [27] ZHAO Hengqin. The Influence of Metal Doping Modification on Photocatalysis of Nano- TiO_2 [J]. *Conserv Util Miner Resour*, 2007, (3) : 43-45 (in Chinese).
赵恒勤. 金属掺杂改性对纳米 TiO_2 光催化作用的影响 [J]. 矿产保护与利用, 2007, (3) : 43-45.
- [28] TIAN Lin, BI Jifu, WU Guangfeng, *et al.* Studies on Butadiene Polymerization by Using Neodymium Chloride Ethylene Glycol Dimethyl Ether Complex as Catalyst [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2013, **30** (1) : 16-21 (in Chinese).
田林, 毕吉福, 吴广峰, 等. 氯化稀土乙二醇二甲醚配合物催化丁二烯聚合 [J]. 应用化学, 2013, **30** (1) : 16-21.
- [29] ZHU Taofeng, GUO Miao, WANG Sui, *et al.* Microwave-assisted Synthesis of Phosphine-functionalized Ionic Liquids and Investigation on Extraction of Rare Earth Ions [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2014, **31** (5) : 529-535 (in Chinese).
朱涛峰, 郭苗, 王邃, 等. 微波辅助合成有机膦功能化离子液体及对稀土离子的萃取 [J]. 应用化学, 2014, **31** (5) : 529-535.
- [30] Sun X, Ji Y, Liu Y, *et al.* An Engineering-purpose Preparation Strategy for Ammonium-type Ionic Liquid with High Purity [J]. *AIChE J*, 2010, **56** : 989-996.
- [31] Wang W, Yang H, Cui H, *et al.* Application of Bifunctional Ionic Liquid Extractants [A336] [CA-12] and [A336] [CA-100] to the Lanthanum Extraction and Separation from Rare Earths in the Chloride Medium [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, **50** (12) : 7534-7541.
- [32] Yang H, Wang W, Cui H, *et al.* Extraction Mechanism of Rare Earths with Bifunctional Ionic Liquids (Bif-ILs) [A336] [CA-12] / [A336] [CA-100] in Nitric Acid Medium [J]. *Chinese J Anal Chem*, 2011, **39** (10) : 1561-1566.
- [33] Yang H, Wang W, Cui H, *et al.* Recovery of Rare Earth Elements from Simulated Fluorescent Powder Using Bifunctional Ionic Liquid Extractant (Bif-ILEs) [A336] [P204] / [A336] [P507] [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2012, **87** : 198-205.
- [34] Liu Y, Zhu L, Sun X, *et al.* Toward gGreener sSeparations of Rare Earths; Bifunctional Ionic Liquid Extractants in Biodiesel [J]. *AIChE J*, 2010, **56** (9) : 2338-2346.
- [35] Wang W, Yu L, Xu A, *et al.* Solvent Extraction of Yttrium by Task-specific Ionic Liquids Bearing Carboxylic Group [J]. *Chinese J Chem Eng*, 2012, **20** (1) : 40-46.
- [36] Yang H L, Chen J, Zhang D, *et al.* Kinetics of Cerium (IV) and Fluoride Extraction From Sulfuric Solutions Using Bifunctional Ionic Liquid Extractant (Bif-ILE) [A336] [P204] [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2014, (24) : 1937-1945.
- [37] Yang H L, Chen J, Wang W. Extraction Kinetics of Lanthanum in Chloride Medium by Bifunctional Ionic Liquid [A336] [CA-12] Using a Constant Interfacial Cell with Laminar Flow [J]. *Chinese J Chem Engine*, 2014, **22** : 1174-1177.
- [38] Sun X Q, Waters K E. The Adjustable Synergistic Effects Between Acid Base Coupling Bifunctional Ionic Liquid Extractants for Rare Earth Separation [J]. *AIChE J*, 2014, **36** (11) : 3859-3869.
- [39] Sun X Q, Chi-Linh D, Luo H M, *et al.* The Optimization of an Ionic Liquid-based TALSPEAK-like Process for Rare Earth Ions Separation [J]. *Chem Eng J*, 2014, **239** : 392-398.

Research Progress of Task-specific Ionic Liquids Used in Metal Ions Extraction

WANG Wei^{a,b,*}, CHEN Ji^c, LIU Hongzhao^{a,b}, YANG Hualing^d,
CAO Yaohua^{a,b}, GAO Zhaoguo^{a,b}, ZHANG Bo^{a,b}

(^a Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006;

^b Comprehensive Utilization Key Laboratory of Gold Resource in He'nan Province, Zhengzhou 450006, China;

^c Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^d School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu 226019, China)

Abstract In recent years, the research of ionic liquids in the extraction of metals has attracted widespread attention and mainly focuses on two aspects, one is hydrophobic ionic liquids as ‘green’ solvent for the extraction of metal ions; the second is task-specific ionic liquid with functional group as extractant for metal ion extraction. The later is the hot-topic area currently. This paper reviewed the research about task-specific ionic liquid extraction and separation of radioactive metals, heavy metals and rare earth metals *etc.* in recent years, and its future development was prospected.

Keywords task-specific ionic liquids; extraction; metal ions

Received 2014-12-22; Revised 2015-04-08; Accepted 2015-05-06

Supported by China Geological Survey Project(No. [2013]01-039-001), the National Natural Science Foundation of China(No. 51174184), the Open Subject of State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization(No. RERU2014016)

Corresponding author:; Tel/Fax:0371-68632015; E-mail:wangwei4034@163.com; Research interests:comprehensive utilization of metallic ore resources