

HHMHC 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的萃取性能

周洁^{1,2}, 王劲松^{1,2*}, 李霞^{1,2}, 方丰荣², 谢水波², 蔡萍莉^{1,2} (1. 南华大学城市建设学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学, 污染控制与资源化技术湖南省高校重点实验室, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 以对羟基苯甲酸为原料, 通过化学修饰合成得到上沿羧基化的杯[6]芳烃羟肟衍生物, 即 5,11,17,23,29,35-六羧基-37,38,39,40,41,42-六羟肟酸甲氧基杯[6]芳烃(HHMHC), 采用 IR 对其结构性能进行表征, 并探讨了溶液初始 pH 值、初始重金属离子(Cu^{2+} 、 Ni^{2+})浓度、萃取时间、温度等因素对 HHMHC 萃取重金属离子的影响。结果表明, 在温度为 30℃ 时 HHMHC 萃取 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的最佳 pH 值分别为 5.0、6.0, 萃取平衡时间均为 30min。用准二级动力学模型($R^2>0.99$)和 Freundlich 等温模型($R^2>0.999$)均可较好的拟合其萃取过程, 通过计算萃取过程的热力学参数, 得到 Gibbs 自由能(ΔG^0)和焓变(ΔH^0)均小于 0, 表明萃取反应是一个自发的放热反应。通过红外光谱图分析和考察溶液 pH 值对萃取分配比的影响, 探讨 HHMHC 萃取 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的机理, 结果表明此萃取过程除了存在阳离子交换机理外, 还存在与冠醚萃取相同的离子配位萃取, 参与配位作用的主要是羟肟基团(-CONHOH)。

关键词: 5,11,17,23,29,35-六羧基-37,38,39,40,41,42-六羟肟酸甲氧基杯[6]芳烃(HHMHC); 萃取; 重金属离子; 机理

中图分类号: X701.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2015)03-0770-07

Extraction of Cu^{2+} and Ni^{2+} with HHMHC. ZHOU Jie^{1,2}, WANG Jing-song^{1,2*}, LI Xia^{1,2}, FANG Feng-rong², XIE Shui-bo², CAI Ping-li^{1,2} (1. School of Urban Construction, University of South China, Hengyang 421001, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse of Hunan Province, University of South China, Hengyang, 421001, China). *China Environmental Science*, 2015,35(3): 770~776

Abstract: 5,11,17,23,29,35-hexacarboxy-37,38,39,40,41,42-hexa-methoxy-hydroxamic calyx[6]arene (HHMHC) was synthesized by modifying *p*-hydroxybenzoic acid, and characterized by IR. The effects of pH, Cu^{2+} and Ni^{2+} initial concentration, extraction time and temperature on the calixarenes extraction behavior of Cu^{2+} and Ni^{2+} were investigated. The results showed that the maximum extraction were observed under the experiment conditions of 30℃ with a contact time of 30min, a pH of 6.0(Cu^{2+}), 5.0(Ni^{2+}), when the initial concentration of Cu^{2+} and Ni^{2+} was 5mg/L. The extraction of Cu(II) and Ni(II) onto HHMHC had a close agreement with the pseudo-second-order model ($R^2>0.99$) and the Freundlich model ($R^2>0.999$). In the extraction process, the negative values of Gibbs free energy (ΔG^0) revealed this extraction was spontaneous. Meanwhile, the value of enthalpy(ΔH^0) was negative, indicating that the extraction reaction was exothermic progress. Based on the analysis of IR spectra and the effect of pH on the extraction distribution ratio (*D*), it was found that the extraction mechanism of Cu^{2+} and Ni^{2+} with HHMHC not only followed the ion exchange mechanism, but also included the coordination effect, on which the functional group -CONHOH played an important role.

Key words: 5,11,17,23,29,35-hexacarboxy-37,38,39,40,41,42-hexa-methoxy-hydroxamic calyx[6]arene (HHMHC); extraction; heavy metal ions; mechanism

随着工业的发展, 矿山开采、机械加工、钢铁及有色金属冶炼和化工企业等排放的重金属工业废水量也越来越大^[1], 而重金属毒性大、在环境中不易降解、且容易被生物富集, 产生生物放大效应, 这不仅会对生态环境造成极大破坏, 同时也对人类的生产和生活构成了极大的威胁^[2]。

溶剂萃取具有适应性强、选择性高和分离效果好等优点, 萃取可在常温或较低温度下进行, 相

比其他方法, 萃取法能耗低, 处理能力大, 在工业废水处理、有价金属分离和提纯等方面具有一定的优势。有报道认为, 溶液萃取方法是较为适宜的永久去除重金属的技术之一^[3-5], 因此发展适

收稿日期: 2014-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(21177053, 11175081); 湖南省高校创新平台开放基金(12K091); 南华大学科技创新团队(NHCXTD07)

* 责任作者, 教授, fcwrrwang@126.com

宜的螯合剂萃取技术就迫在眉睫^[6]。杯芳烃作为继冠醚和环糊精之后的第 3 代大环超分子主体化合物,其空腔大小可调,拥有多个活泼的酚羟基和易发生亲电取代的苯环。随着杯芳烃化学研究的深入,设计合成出具有特定官能团结构的杯芳烃衍生物,并进一步研究其特定识别性能是当前超分子化学研究的热点之一,特别是对重金属离子进行高度配位和有效识别的化合物备受关注^[7-10]。为此,本研究通过在 5,11,17,23,29,35-六羧基-37,38,39,40,41,42-六羟基杯[6]芳烃(HHHC)的酚羟基上衍生羟肟基团羟肟合成 HHMHC,通过 IR 表征分析揭示化合物结构,考察不同 pH 值、初始重金属离子浓度、萃取时间、温度下 HHMHC 对重金属离子(Ni^{2+} 、 Cu^{2+})的萃取效果,揭示杯芳烃分子中衍生的羧基和羟肟基团对重金属离子的萃取的机理,为开发适用于重金属离子选择性分离的萃取剂提供新的方法。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:对羟基苯甲酸、浓盐酸、甲醛、邻二甲苯、丙酮、石油醚、溴乙酸乙酯、无水乙

醇、甲苯、无水碳酸钾、盐酸羟胺、二氯甲烷、氯仿、甲醇、氨水、硝酸铜、硝酸镍、氢氧化钾等均为分析纯。

主要仪器:傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 380,美国);原子的收分光光度计,AA6300,苏州普今生物科技有限公司;定时电动搅拌器,JJ-1,江苏省金坛市正基仪器有限公司;真空冷冻干燥箱,Fd-1a-50,上海比朗仪器有限公司;电热鼓风干燥箱,DF205,北京科委永兴一起有限公司;酸度计(pHS-3C,上海雷磁);JJ-1 型定时电动搅拌器,HZP-C 空气浴振荡器等。

1.2 化合物的合成

1.2.1 HHHC 的合成 参考文献[11],称取 69g(0.5mol)对羟基苯甲酸到 1000mL 圆底烧瓶中,再取 276mL(0.1mol)甲醛、100mL(37%)浓盐酸和 100mL 邻二甲苯至烧瓶中,装上迪安斯塔克装置,加热至 70℃,回流 8h,趁热过滤,用热蒸馏水洗涤固体除去酸性杂质的干扰,经丙酮-石油醚在 60~80℃下结晶、重结晶得到 HHHC。

1.2.2 HHMHC 的合成 在参考文献^[12-14]基础上,课题组开发了 HHMHC 的制备新方法^[15-17]。图 1、图 2 分别为 HHMHC 的合成示意和结构示意图。

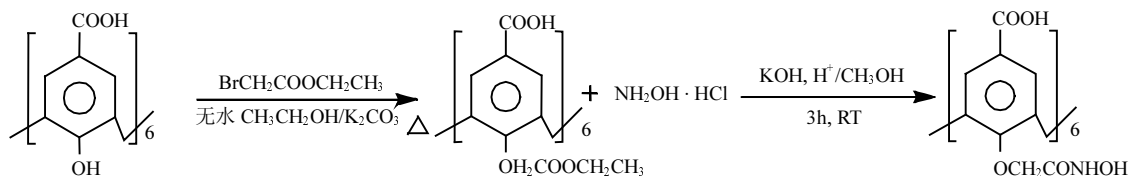


图 1 HHMHC 的合成示意

Fig.1 Schematic diagram of the synthesis of HHMHC

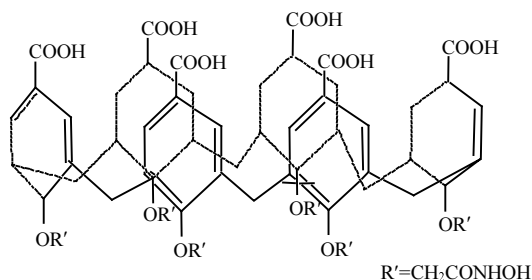


图 2 HHMHC 的结构

Fig.2 Structure of HHMHC

1.3 萃取实验

以 HHMHC 的氯仿溶液为重金属离子的萃取剂,配成 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的标准溶液,用二次蒸馏水配置 5mg/L 的重金属离子(Ni^{2+} 、 Cu^{2+})溶液。用移液管各取 20mL 配体的氯仿溶液和重金属离子水溶液混合于 50mL 的锥形瓶中。以 220r/min 的速度在恒温摇床中振荡,静置,待分层后,取出一定体积的水相,用原子吸收法测定重金属离子的剩余浓度,根据萃取前后溶液中重金属离子的浓度,计算萃取剂对重金属离子的萃取效果(E),

试验重复 3 次,取平均值计算剩余重金属离子的浓度.计算式如下:

$$E(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (1)$$

式中: E 为重金属离子的萃取率,%; C_0 为重金属离子的初始浓度,mg/L; C 为水相中重金属离子的剩余浓度,mg/L.

2 实验结果与讨论

2.1 IR 分析

HHHC、5,11,17,23,29,35-六羧基-37,38,39,40,41,42-六乙酯基甲氧基杯[6]芳烃(HHMEC)及 HHMHC 的红外光谱如图 3 所示.从图 3 可以看出,HHHC 红外谱图 3442.94cm^{-1} 为酚上的 -OH 伸缩振动峰; 1678.07cm^{-1} 为羧基的 C=O 伸缩振动峰; 1606.70cm^{-1} 、 1595.13cm^{-1} 和 1510.26cm^{-1} 处为芳环的骨架振动峰; 1400.32cm^{-1} 为羧基上的 -OH 的振动峰; 2850.25cm^{-1} 为亚甲基 CH_2 的振动峰.由此可知,该物质具备 HHHC 的基本官能团,与文献^[11]报道一致.

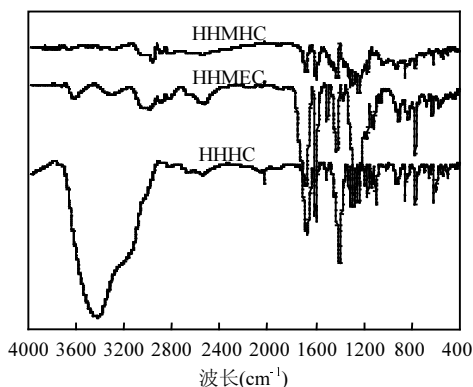


图 3 化合物 HHHC,HHMEC,HHMHC 的红外光谱
Fig.3 The IR spectra of HHHC,HHMEC and HHMHC

与 HHHC 相比,HHMEC 在 3442.94cm^{-1} 附近的峰消失,说明酚羟基已被其他基团取代,HHMEC 的红外谱图中化合物在 1278.81cm^{-1} 处出现了一个新峰,即为芳香族酯基 C-O-C 形成的酯基的振动吸收峰,说明取代酚羟基的为酯基;HHMHC 的红外谱图中在对应 1678.07cm^{-1} 出现了一个新的振动吸收峰,通过参照红外图谱可

知此吸收峰为脞(C=N)的吸收峰,其他基本官能团(亚甲基、苯环、羧基上的 -OH、C=O 的吸收峰)都存在,说明它是图 2 所示的结构,即是需要的目标产物.

2.2 pH 值的影响

在温度为 30°C ,HHMHC 的初始浓度为 $2 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的初始浓度为 5mg/L ,萃取时间为 30min 的条件下,探讨溶液初始 pH 值在 2.0~8.0 时 HHMHC 萃取 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响,结果如图 4 所示.

由图 4 可知,当 pH2.0~5.0 时,随着溶液 pH 值的升高,对 Ni^{2+} 的萃取率迅速增大,而当 pH2.0~6.0 时,随着溶液 pH 值的升高,对 Cu^{2+} 的萃取率迅速增大.因为溶液 pH 值过低时,大量存在的 H_3O^+ 和 H^+ 与金属离子发生竞争,同时大量存在的 H^+ 会使 HHMHC 中的羟脞基团质子化,增加羟脞基团对金属阳离子的静电斥力,因而萃取率较低;随着 pH 值的升高,大量的羟脞基团逐渐暴露,这种基团上的氢键容易丢失,表现出电负性,增强了官能团与金属阳离子之间的结合能力和反应机率,萃取率增大.在 pH=5 时, Ni^{2+} 的萃取率最高,在 pH=6 时, Cu^{2+} 的萃取率最高;当 Ni^{2+} 的 pH 在 5.0~8.0, Cu^{2+} 的 pH 值在 6.0~8.0 时,HHMHC 对金属离子的萃取率反而下降,这是由于溶液中的金属离子发生水解,形成复杂的水解产物,不利于 HHMHC 对金属离子的萃取作用.因此本试验条件下 HHMHC 萃取 Ni^{2+} 的最佳 pH 值是 5.0,萃取 Cu^{2+} 的最佳 pH 值是 6.0.

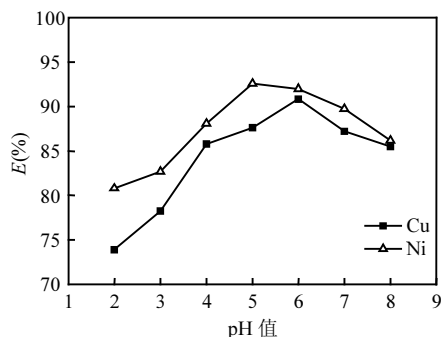


图 4 pH 值对 HHMHC 萃取重金属离子的影响
Fig.4 Effect of pH on the extraction of heavy metal ions with HHMHC

2.3 萃取动力学分析

在温度为 30°C , Cu^{2+} 溶液 pH6.0, Ni^{2+} 溶液 pH5.0, Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的初始浓度均为 5mg/L , HHMHC 的初始浓度 $2\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的条件下探讨萃取时间对 HHMHC 萃取 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 效果的影响, 试验结果如图 5 所示。

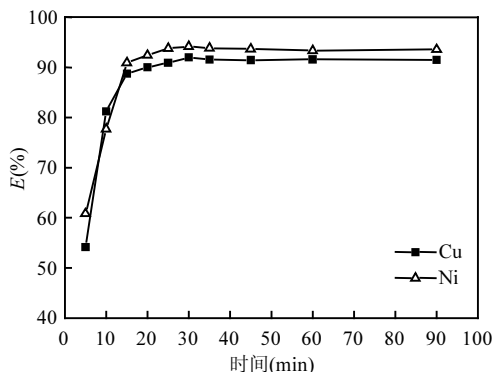


图 5 反应时间对 HHMHC 萃取重金属离子的影响
Fig.5 Effect of reaction time on the extraction of heavy metal ions with HHMHC

结果表明, HHMHC 对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的萃取可分为快速萃取 (0~15min)、慢速萃取 (15~30min)、萃取平衡 (30~90min) 3 个阶段。在 5~15min 时, HHMHC 对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的萃取率分别从 60.83%、54.14% 增长到 90.90%、88.72%, 随着萃取时间的延长, 在萃取时间为 15~30min 时, 其萃取率增加幅度明显减少, 萃取曲线逐渐平缓, 大约在 30min 后萃取都基本趋于平衡, 因此, 本试验最佳萃取时间选为 30min。这可能是因为 HHMHC 中的羟肟官能团刚接触到金属离子时, 结合位点多, 速率快。随着萃取时间的延长, HHMHC 官能团上的结合位点接近饱和^[18-19]。为了进一步研究 HHMHC 对重金属离子的萃取量与时间关系, 采用准一级动力学模型和准二级动力学模型方程对实验数据进行拟合。由表 1 可知准二级动力学方程比准一级动力学方程的相关性更高, 因此 HHMHC 对重金属离子的萃取过程符合二级动力学方程^[20]。

2.4 萃取热力学分析

在温度为 30°C , 在 Cu^{2+} 溶液 pH6.0, Ni^{2+} 溶液

pH5.0, 萃取时间为 30min, HHMHC 的初始浓度为 $2\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的条件下, Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 初始浓度对萃取效果的影响结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 在重金属初始质量浓度小于 5mg/L 时, Cu^{2+} 去除率在 92% 以上, Ni^{2+} 去除率在 93% 以上, 说明 HHMHC 对低浓度 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 废水具有较强的萃取作用。随着 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 浓度 (2.5~80mg/L) 的升高, HHMHC 对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的萃取量增大, 但萃取率却下降。这是因为 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 初始浓度较高时, 浓度梯度较大, 产生了较强的驱动力, 促进 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 向萃取剂表面和内部扩散, 从而使萃取容量增大; 而萃取率降低是因为单位质量的萃取剂的配位点是有限的^[21]。因此, 在实际 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 废水处理中, HHMHC 可用于处理低浓度 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 废水。

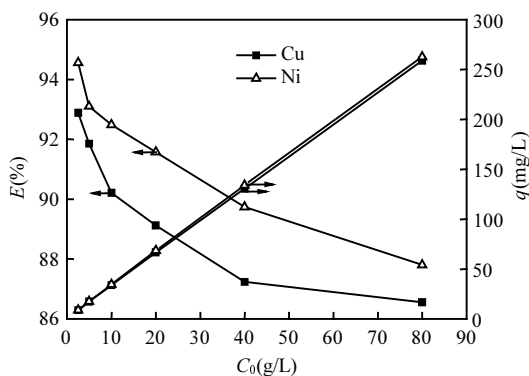


图 6 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 初始浓度对萃取效果的影响
Fig.6 Effect of initial concentration of Ni^{2+} 、 Cu^{2+} on the extraction of heavy metal ions with HHMHC

从表 2 中的相关系数可以看出, Freundlich 方程拟合的更好, 表明 HHMHC 对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的萃取为多层萃取; Freundlich 方程中的特征常数 n 表示 HHMHC 与金属离子的亲和力。 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的 n 分别为 1.022 和 1.021, 一般认为 n 值为 1~10 时易于萃取^[22]。 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 理论饱和萃取容量 ($q_{\max}$) 分别为 215.22mg/g、279.59mg/g, 从 Langmuir 方程中可定义一个无量纲的分离因子 R_L , 用以说明萃取平衡的属性, 当 $R_L=0$, 表示不可逆萃取; $0<R_L<1$, 表示处于线性平衡状态; $R_L>1$ 表示萃取平衡利于反萃取的进行, 本实验 R_L 分别为 0.438~0.961,

0.499~0.970 同样表明 HHMHC 对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的萃取易于进行^[23].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0}$$

(2)

式中: K_L 表示 Langmuir 萃取平衡常数, L/mg ; C_0 表示萃取平衡浓度 mg/L .

不同初始浓度重金属离子萃取反应的 $\ln K_D$ 和 $1/T$ 的关系见图 7, K_D 表示萃取分布系数 ($K_D = q_e/C_e$), 萃取热力学参数计算结果见表 3. 由表 3 可知, 焓变 $\Delta H^0 < 0$, 反应为放热反应, 不同温度下 Gibbs 自由能变 $\Delta G^0 < 0$, 说明反应可自发进行.

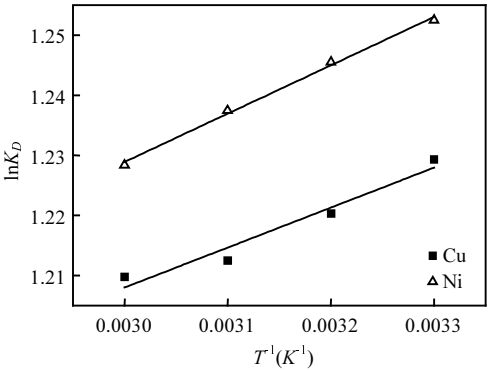


图 7 HHMHC 萃取 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的 $\ln K_D$ 和 $1/T$ 的关系
Fig.7 Plot of $\ln K_D$ vs $1/T$ for Ni^{2+} 、 Cu^{2+} extraction with HHMHC

表 1 萃取动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of heavymetal ions extraction on HHMHC

重金属	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$k_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$k_2[\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})]$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
Cu	0.108	5.850	0.951	0.027	17.674	0.9983
Ni	0.225	73.384	0.728	0.022	18.165	0.9978

表 2 等温萃取模型拟合参数

Table 2 Simulation of isotherm models and corresponding parameters

重金属	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_{\text{max}}(\text{mg/g})$	K_L	R^2	K_F	n	R^2
Cu	215.215	0.016	0.896	3.545	1.022	0.9999
Ni	279.585	0.013	0.902	3.608	1.021	0.9999

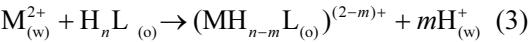
表 3 萃取热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for the extraction at different temperatures.

重金属	焓变(ΔH^0) (kJ/mol)	熵变(ΔS^0) ($\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)	$T\Delta S^0(\text{kJ/mol})$				$\Delta G^0(\text{kJ/mol})$			
			20℃	30℃	40℃	50℃	20℃	30℃	40℃	50℃
Cu	-460.43	8.67	2.54	2.63	2.71	2.80	-462.97	-463.06	-463.14	-463.23
Ni	-741.88	7.99	2.34	2.42	2.50	2.58	-744.22	-744.3	-744.38	-744.46

2.5 机理分析

从图 2 可知,HHMHC 含有可离解的氢离子,其对金属离子的萃取机理表现为阳离子交换机理^[24],故 HHMHC 对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的可能萃取机理为如下反应方程式[3~7]:



萃取常数 K :

$$K = \frac{[\text{MH}_{n-m}\text{L}_{(\text{o})}]^{(2-m)+} [\text{H}^{+}]^m}{[\text{M}^{2+}] [\text{H}_n\text{L}_{(\text{o})}]}$$

(4)

分配比 D :

$$D = \frac{[\text{MH}_{n-m}\text{L}_{(\text{o})}]_{(\text{o})}^{(2-m)+}}{[\text{M}^{2+}]_{(\text{w})}} = \frac{K[\text{H}_n\text{L}_{(\text{o})}]}{[\text{H}^{+}]^m}$$

(5)

此处,

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^{+}]$$

(6)

$$\Rightarrow \lg D = mpH + \lg K[\text{H}_n\text{L}_{(o)}] \quad (7)$$

式中: $\text{H}_n\text{L}_{(o)}$ 表示有机相中可离解的氢离子化合物; $\text{M}^{2+}_{(w)}$ 表示水相中的 2 价金属离子;分配比 D 是指水相中的金属离子浓度与有机相中的金属离子浓度比。

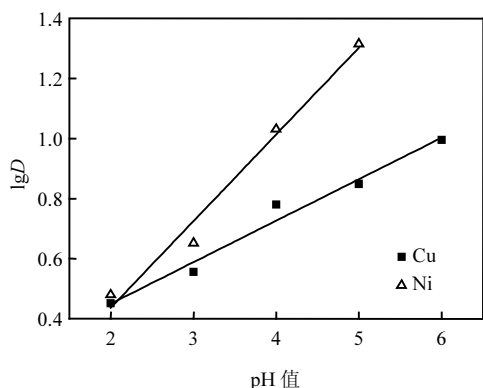


图 8 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 平衡分配比随初始 pH 值的变化

Fig.8 Effect of extraction distribution ratios of Ni^{2+} 、 Cu^{2+} on initial pH

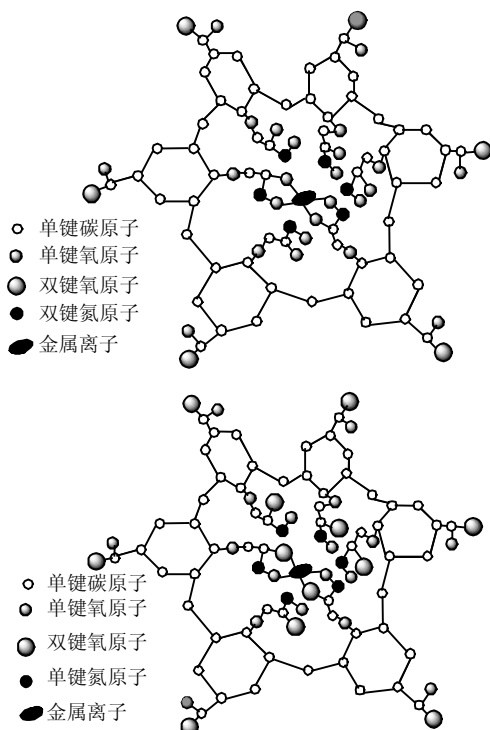


图 9 HHMHC 与 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的配位

Fig.9 The coordination of HHMHC with heavy metals (Ni^{2+} 、 Cu^{2+})

当 Cu^{2+} 的 pH 值 2.0~6.0, Ni^{2+} 的 pH 值 2.0~5.0 时, pH 值与 $\lg D$ 呈线性关系, 如图 8 所示, 将得到的数据进行拟合, 得到线性相关系数 R^2 分别为 0.971 和 0.973, 直线斜率分别为 0.138、0.289, 此时, HHMHC 对重金属离子(Ni^{2+} 、 Cu^{2+})的萃取机理符合阳离子交换机理, 随着溶液初始 pH 值的增加, 重金属离子的分配比增加, 萃取率增加, 促进了萃取反应向正向进行^[25]. 而当 $\text{pH} > 6$ 时, pH 值与 $\lg D$ 不再是线性关系, 表明 HHMHC 的萃取较为复杂, 当其萃取金属离子时, 除阳离子交换机理外, 还存在与冠醚萃取相同的离子缔合萃取, 由于 HHMHC 的杯底有羟肟基团($-\text{CONHOH}$), 上沿有 $-\text{COOH}$ 基团, $-\text{COOH}$ 中的 H 也可能被金属交换, 下沿的羟肟基团($-\text{CONHOH}$)可与金属离子进行配位^[26], 考虑 $-\text{CONHOH}$ 存在两种异构, 因此可能配位结构如图 9 所示。

3 结论

3.1 HHMHC 对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 具有较好的萃取效果. 当温度为 30°C 时, 对 Ni^{2+} 的萃取的最佳 pH 值为 5.0, 对 Cu^{2+} 的萃取的最佳 pH 值为 6.0; 萃取过程存在阶段萃取的特征, 表现为快速的表面萃取, 在 15min 时, HHMHC 对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的萃取率分别达 90.898%、88.722%, 在 30min 时达到平衡。

3.2 HHMHC 萃取 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的过程符合准二级动力学模型($R^2 > 0.99$)和 Freundlich 等温模型($R^2 > 0.999$), 是一个自发的放热反应过程。

3.3 萃取过程既有阳离子交换作用, 也存在与冠醚萃取相同的离子配位作用, 参与配位作用的主要是羟肟基团($-\text{CONHOH}$)。

参考文献:

- [1] 张 华. 污泥中重金属的萃取及分离技术研究 [D]. 上海: 同济大学, 2006.
- [2] 马 前, 张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(7): 10-14.
- [3] Hu P Z, Qian L J, Zhou X, et al. Solvent extraction of uranyl by N,N,N',N' -tetraoctylsuccinylamide from nitric acid solution [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 295: 1209-1213.
- [4] 彭 馨, 袁兴中, 黄华军, 等. 漆酶的逆胶束萃取条件优化的研究

- [J]. 中国环境科学, 2013,33(5):904-909.
- [5] Hu P Z, Qian L J, He Y X, et al. Solvent extraction of uranium (VI) and thorium (IV) by N,N0-di-ptolylpyridine-2, 6-dicarboxamide from nitric acid solution. [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013,297:133-137.
- [6] 曾清如,廖柏寒,杨仁斌,等. EDTA 溶液萃取污染土壤中的重金属及其回收技术 [J]. 中国环境科学, 2003,23(6):597-601.
- [7] Adhikari B B, Gurung M, Kawakita H, et al. Methylene crosslinked calyx [6] arene hexaacarboxylic acid resin: A highly efficient solid phase extractant for decontamination of lead bearing effluents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,193: 200-208.
- [8] Zaghibani A, Tayeb R, Fontas C, et al. Thiocalixarene derivatives incorporated in optical-sensing membranes for metal ion recognition [J]. Analytical Letters, 2011,44(7):1241-1253.
- [9] Tyagi S, Agarwal H, Ikram S. Potentiometric polymeric membrane electrodes for mercury detection using calixarene ionophores [J]. Water Science and Technology, 2010,61(3):693-704.
- [10] Torma F, Grun A, Bitter I, et al. Calixarene/Nafion-modified bismuth-film electrodes for adsorptive stripping voltammetric determination of lead [J]. Electroanalysis, 2009,21(17/18): 1961-1969.
- [11] Trivedi U V, Menon S K, Agrawal Y K. Polymer supported calix[6]arene hydroxamic acid, a novel chelating resin [J]. Reactive & Functional Polymers, 2002,50:205-216.
- [12] 杨发福,陈希磊,郭红玉,等. 杯[4]芳烃黄原酸酯衍生物的合成与阳离子萃取性能 [J]. 有机化学, 2005,25(1):86-89.
- [13] 黄赛金, 易健民, 唐课文. 对叔丁基杯[8]芳烃酯类衍生物的合成方法改进及其对酯型儿茶素的萃取性能 [J]. 合成化学, 2009,17(3):327-329.
- [14] Jiang Y R, Zhao B N, Zhou X H, et al. Flotation of diaspore and aluminosilicate minerals applying novel carboxyl hydroxamic acids as collector [J]. Hydrometallurgy, 2010,104:112-118.
- [15] 张春春. 杯芳烃-异羟肟酸的设计合成及其过渡金属配合物的仿酶功能研究 [D]. 成都: 四川大学, 2003.
- [16] Zhang B Y, Zhong H. Determination of hydroxamic acids by direct spectrophotometry of coloured complex in acidic solution [J]. Research on Chemical Intermediates, 2010,36(5):495-501.
- [17] 王劲松,周 洁,李 霞,等. 一种杯芳烃衍生物的合成方法: 中国, 201410245671.4 [P]. 2014-06-05.
- [18] 陈月芳,曹丽霞,林 海,等. 中药渣和麦麸对模拟矿山酸性废水中 Cu^{2+} 的吸附 [J]. 中国有色金属学报, 2013,23(6):1775-1782.
- [19] 包汉峰,杨维薇,张立秋,等. 污泥基活性炭去除水中重金属离子效能与动力学研究 [J]. 中国环境科学, 2013,33(1):69-74.
- [20] Hu X J, Wang J S, Liu Y G, et al. Extraction of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,185:306-314.
- [21] 彭国文,丁德馨,胡 南,等. 纳米 Fe_3O_4 负载啤酒酵母菌对铀的吸附性能与机理 [J]. 中国有色金属学报, 2012,22(2):604-610.
- [22] Zou W H, Zhao L, Zhu L. Efficient uranium (VI) biosorption on grapefruit peel: kinetic study and thermodynamic parameters [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012,292(3): 1303-1315.
- [23] 张金丽,孙道华,景孝康,等. Au(III) 离子在黑曲霉菌上的吸附热力学和动力学特性 [J]. 化工学报, 2013,64(4):0438-1157.
- [24] 罗建洪,李 军,钟本和,等. 对叔丁基杯[4]芳烃乙酸萃取磷酸二氢铵溶液中 Mg^{2+} 的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2009,23(2): 1003-9015.
- [25] 朱志良,叶 剑,顾金英,等. 杯[8]芳烃羧酸衍生物对铁、镉的萃取研究 [J]. 核化学与放射化学, 2000,22(3):0253-9950.
- [26] 于欣伟,乐秀毓. Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 与异羟肟酸螯合物配位方式的研究 [J]. 鞍山钢铁学院学报, 1992,15(4).

作者简介: 周 洁(1988-),女,湖南株洲人,南华大学硕士研究生,主要从事水处理方面的研究.发表论文 2 篇.申请专利 2 项.