

酸性有机磷类萃取剂单分子膜的气-液界面行为: 亚相 pH 和铺展溶剂的影响

高振^{a,d} 黄焜^{*b} 杜林^c 刘会洲^a

(^a 中国科学院过程工程研究所 中国科学院绿色过程与工程重点实验室 北京 100190)

(^b 北京科技大学冶金与生态工程学院 北京 100083)

(^c 山东大学环境研究院 青岛 266237)

(^d 中国科学院大学化学工程学院 北京 100049)

摘要 液-液两相萃取过程中, 有机磷类萃取剂分子的界面行为决定了其以何种形式参与到界面萃取反应中. 为了阐明萃取剂分子界面行为的变化特点, 采用 Langmuir 单分子膜技术研究了单分子膜中 P507 分子在气-液界面的吸附和聚集行为随亚相 pH、有机溶剂极性的变化. 通过测定表面压-分子面积等温线, 并采用界面红外反射吸收光谱(IRRAS)分析表征气-液界面 P507 分子间相互作用, 结果发现, 以正己烷作铺展溶剂时, 随亚相 pH 的降低, P507 单分子膜质子化程度提高, P507 分子极性端水化能力削弱, 分子间相互作用增强, 单分子膜中形成含有分子间氢键的聚集体. 但采用极性有机溶剂(二氯甲烷和氯仿)铺展 P507 单分子膜, 膜内 P507 分子界面聚集状态发生变化. 铺展溶剂极性增强, 单分子膜内会含有更多极性端水化能力强的 P507 分子单体, 并且亚相 pH 降低, 单分子膜不会出现类似正己烷条件下的 π -A 曲线收缩和 P-O-H 基团峰位红移现象. 这证实了有机铺展溶剂极性可以改变 P507 单分子膜中分子界面存在形式和聚集状态. 本工作为深入理解溶剂萃取过程中水油两相界面处酸性有机磷类萃取剂分子的聚集行为变化及其对界面反应活性的影响机制奠定了基础.

关键词 P507; 单分子膜; 气-液界面; 聚集行为; 表面压-分子面积等温线

Interfacial Behavior of Acidic Organophosphorus Extractant Monolayer at Air-Water Interface: Subphase pH and Spreading Solvent Effect

Gao, Zhen^{a,d} Huang, Kun^{*b} Du, Lin^c Liu, Huizhou^a

(^a Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(^b School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

(^c Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237)

(^d School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The interfacial properties of extractant molecules have a significant impact on their complexation reaction activity with rare earth ions at liquid-liquid interface during solvent extraction. Although it is known that acidic organophosphorus extractant exists mainly in the form of dimers in nonpolar organic solvent, the research on solvent extraction kinetics has pointed out that the extractant molecules should react with rare earth ions in the form of monomers at the interface. Therefore, understanding the existing forms of acidic organophosphorus extractant at the interface will help comprehend the interfacial reaction process in solvent extraction. Traditionally, the interfacial properties of the extractant molecules were investigated by measuring interfacial tension isotherms and calculating interfacial adsorption parameters. However, this method can not provide the information of interfacial active species and the aggregation behavior of them. In order to clarify the characteristics of the interfacial behavior of organic extractant molecules at the interface, the effect of subphase pH and the polarity of spreading organic solvent on the adsorption and aggregation behavior of P507 molecules at the air-water interface were investigated by surface pressure-area isotherms and infrared reflectance absorption spectroscopy (IRRAS) based on Langmuir monolayer technique. It was found that P507 monolayers spread by *n*-hexane at the air-water interface had a certain solubility in the subphase water due to the ionization of the polar groups of P507 molecules. And the solubility decreased as the subphase pH decreased. Thus, the surface pressure-area isotherms changed significantly due to the total amount of P507 molecules remaining on the surface of water changed with the subphase pH. When the subphase pH decreased below 2.0, the influence of the solubility of P507 molecules became inapparent and the amount of P507 molecules remaining on the surface of

* E-mail: huangkun@ustb.edu.cn; Tel.: 010-62332926

Received January 2, 2019; published March 18, 2019.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51574213, 51074150).

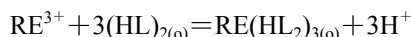
项目受国家自然科学基金(Nos. 51574213, 51074150)资助.

water was almost unchanged. The intermolecular hydrogen bonds formed between the polar groups due to the protonation degree of P507 monolayers improved and the hydration ability of P507 polar groups was weakened. The aggregates formed in the monolayer were confirmed by the red shift of P-O-H groups in IRRAS spectra. However, when the P507 monolayers were spread by polar organic solvent (dichloromethane and chloroform), the existing forms of P507 molecules in the monolayers were changed with the polarity of spreading solvent. And the π -A isotherms of P507 monolayers didn't exhibit the shrinkage of molecular area which existed in the monolayers spread by *n*-hexane when subphase pH decreased. It meant that the existing forms and aggregation behavior of P507 molecules in monolayers could be altered by the spreading solvent and more P507 monomers existed in the monolayer as the polarity of spreading solvent increased. The conclusion was confirmed by the shift of the peak positions of P-O-H with the spreading solvent in IRRAS spectra. The present work highlights the significant influence of the existing forms of P507 molecules on the interfacial properties of P507 monolayer at the air-water interface and the aggregation behavior in the monolayers can be changed by subphase pH and the spreading solvent.

Keywords P507; monolayer; air-water interface; aggregation behavior; surface pressure-area isotherm

1 引言

酸性有机磷氧类萃取剂, 如 P507 和 P204 等, 常被用于稀土湿法冶金与分离领域^[1,2], 其萃取水相稀土离子一般遵循阳离子交换机理:



其中(HL)₂ 指在非极性有机溶剂中, 酸性磷类萃取剂分子通常以二聚体的形式存在; RE(HL₂)₃ 指有机相中稀土离子络合配体形成的含有氢键的螯合物^[3,4]. 这是研究萃取反应机理时, 通过斜率法实验和分析有机相萃合物体相结构所得出的结论. 但在溶剂萃取动力学的报道中通常认为, 虽然酸性磷类萃取剂在非极性有机溶剂中主要以二聚体形式存在, 但萃取剂分子间氢键会被界面区域水相极性环境破坏^[5], 并且萃取剂二聚体是环式对称结构, 亲水极性端被烷基链包围, 其界面活性相对于单体分子会减弱^[6], 萃取剂单体会优先吸附在界面区域. 萃取剂分子界面行为与体相行为的不一致, 体现了溶剂萃取过程中萃取剂分子界面行为的复杂性. 只有掌握萃取剂分子界面行为的变化特点, 才能更好地理解溶剂萃取过程中界面萃取反应的微观过程.

测量界面张力等温线是研究萃取剂分子液-液界面性质最常用的方法. 通过计算萃取剂分子界面吸附特性参数和吉布斯吸附自由能, 可以获得萃取剂分子界面性质的变化规律. Vandegrift 等^[6]利用吉布斯等温线研究了多种有机磷类萃取剂分子界面活性的变化特点, 指出萃取剂分子界面活性主要由聚集体界面稳定性、萃取剂分子和有机溶剂间的相互作用以及与界面水分子间的相互作用这三部分所共同决定. Kanki 等^[7]通过测量界面张力等温线, 计算界面饱和吸附时 P204 分子的横截面积, 分析认为 P204 分子以单体和二聚体形式共同吸附于液-液界面. 但 Miyake 等^[5]则认为: 萃取剂分子二聚体中分子氢键会被界面水相极性环境破坏. 这些都是基于两相界面张力测量和理论分析所得出的结论, 仍缺乏对萃取剂分子的界面行为的实验表征. 例如, 稀释剂极性对萃取剂分子界面吸附活性的影响, 只能通过对比最小界面饱和浓度和萃取剂分子表观横截面积的变化规律来进行分析, 仍然无法证明萃取剂分子的界面存在形

式和给出其界面聚集行为信息^[8]. 并且, 在分析萃取剂分子界面吸附的过程时, 通常是忽略其在水相中的溶解度. 但 P507 分子具有弱酸性, 且陈继等^[9]测量出其溶解度随水相酸度的变化规律. 因此, 对 P507 分子界面性质的研究, 需要从有机相和水相两方面考虑.

Langmuir 单分子膜技术是原位研究界面分子间相互作用的一种有效方法. 将两亲分子有序地铺展在气-液界面形成单分子膜, 通过相应的表征手段, 可以分析界面分子结构信息的变化特点^[10~13]. 借助这种技术, Allen 课题组^[11,14,15]广泛研究了烷酸、磷脂和表面活性剂分子的气-液界面性质. 此外, 表面活性剂分子及嵌段共聚物的界面聚集行为也有报道^[16,17]. 同时, 该技术在大气气溶胶和模型生物膜等方面也有应用^[18,19]. 但将短烷基链的两亲性分子应用于 Langmuir 膜中的研究较少. P507 分子含有两条疏水烷基链和亲水的磷氧极性端, 可以在气-液界面形成有序的单分子膜. 作为工业上常用的萃取剂, 探究 P507 分子气-液界面行为的变化有助于理解溶剂萃取过程中萃取剂分子的界面聚集行为及其对界面反应活性的影响机制.

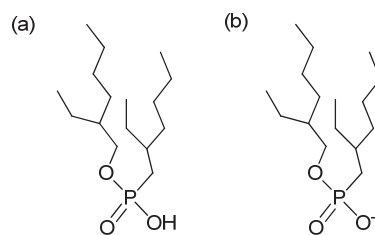


图1 P507 分子(a)和 P507 阴离子(b)示意图

Figure 1 Molecular structures of P507 molecule (a) and P507 anion (b)

本工作考察了亚相 pH 和单分子膜有机铺展溶剂对 P507 分子界面行为的影响. 通过对单分子膜表面压-分子面积(π -A)等温线的分析, 探究了 P507 分子气-液界面行为与水相酸度间的关系以及单分子膜中是否会有 P507 分子聚集体形成. 通过原位界面红外反射吸收光谱(IRRAS)表征 P507 单分子膜中分子间相互作用, 验证上述分析. 这些研究结果有助于深入理解 P507 分子在界面的聚集行为变化特点.

2 结果与讨论

2.1 亚相 pH 对 P507 分子界面行为的影响

2.1.1 亚相 pH 对 π -A 曲线的影响

实验以超纯水作亚相, 正己烷为铺展溶剂, 考察了亚相 pH 变化对 P507 单分子膜 π -A 曲线的影响, 结果如图 2 所示. 在液态膜阶段, 对应于 π -A 曲线中的同一表面压(20 mN/m)条件下, 图 3 给出了 P507 单分子膜中的分子平均占据面积随亚相 pH 的变化趋势. 由图可见, 亚相 pH 从 5.0 逐渐降低至 2.0 时, P507 单分子膜 π -A 曲线向分子平均占据面积增大的方向膨胀(图 2a 和图 3). 但亚相 pH 从 2.0 降低至 0.7 时(图 2b 和图 3), π -A 曲线反而出现收缩, 分子平均占据面积减小. P507 单分子膜中分子平均占据面积随亚相 pH 的显著变化, 反映出界面 P507 分子聚集行为发生相应改变^[16].

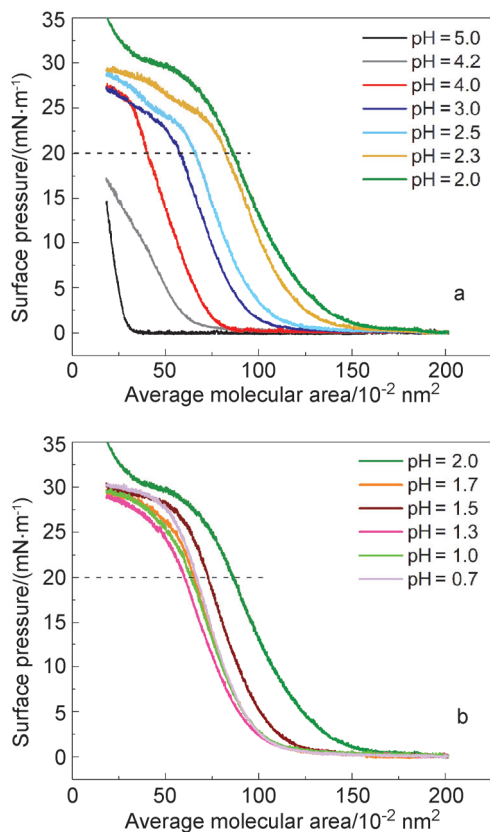


图 2 亚相纯水不同 pH 时的 P507 单分子膜 π -A 曲线

Figure 2 Surface pressure-area isotherms of P507 monolayers on pure water with various pH

(a) subphase pH 5.0~2.0; (b) subphase pH 2.0~0.7

陈继等^[9]报道了酸性磷类萃取剂在水相中溶解度大小与水相酸度间的关系. 水相酸度越高, P507 溶解度越低. 虽然 P507 分子含有两条疏水烷基尾链, 但尾链链长较短. 当亚相 pH 变化时, 气-液界面处的 P507 分子也可能部分溶于水相. 这在支持信息图 S2 中得到验证: P507 单分子膜铺展在未加 HCl 的纯水表面, 得到的 π -A 曲线

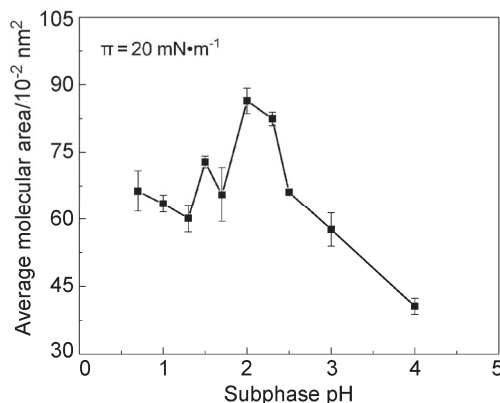


图 3 P507 分子平均面积对亚相 pH 的依赖性(表面压为 20 mN/m)

Figure 3 Dependence of the average molecular area of P507 molecules on subphase pH (surface pressure of 20 mN/m)

表面压维持在零附近, 这说明气-液界面处并没有形成 P507 单分子膜. 而在亚相中加入少量盐酸, 才能得到 P507 单分子膜 π -A 曲线. 图 2a 中, 当亚相 pH=5.0 时, P507 单分子膜 π -A 曲线气态膜向液态膜转变时对应的分子平均占据面积为 0.34 nm^2 . 但是, 当 pH 降低至 2.0 时, 该转变点对应的分子平均占据面积增至 1.85 nm^2 . 并且单分子膜压缩至最小分子平均占据面积时, 曲线所对应的表面压随亚相 pH 的降低也逐渐增大. 在保证水相表面滴加等体积 P507 溶液的前提下, 图 2a 中 π -A 曲线的显著差异只可能与界面处 P507 分子溶于水相, 造成单分子膜物质损失有关^[15,20], 因为亚相纯水 pH 在酸性范围内变化, 单分子膜质子化程度改变, 分子极性端静电排斥作用带来的影响并不会造成如此显著的分子面积的差异^[11]. 这种推测与 Uphaus 等^[21]在研究短链磷类萃取剂单分子膜相变特征时的观点一致. 这就解释了图 2a 中 π -A 曲线的变化规律: 当亚相 pH 降低时, 界面处的 P507 分子溶于水相遭到抑制, 气-液界面处实际保留的 P507 分子总量增多. 因此, 达到相同表面压需要对单分子膜的压缩程度变小, 计算得到的分子平均占据面积增大, π -A 曲线向分子面积增大的方向膨胀.

含有长烷基尾链的两亲性分子组成的单分子膜, 其 π -A 曲线受亚相 pH 的影响一般以单分子膜质子化程度改变, 分子极性端静电相互作用发生变化来解释^[11]. 当亚相 pH 降低时, 单分子膜内有机磷类萃取剂分子的质子化程度提高, 分子极性端间静电排斥作用削弱, 分子平均占据面积随之减小. 在解释图 2a 中分子平均占据面积逐渐增大的现象时, 未考虑静电相互作用, 这是由于此时界面处 P507 单分子膜因分子溶解造成的分子数量减少占据了主导地位, 掩盖了分子极性端间的静电相互作用. 当亚相 pH 降低至 2.0 时, 分子平均占据面积出现最大值(图 3). 这意味着在该 pH 条件下, P507 分子溶解所带来的影响不再显著. 单分子膜质子化程度提高, 极性端间静电排斥作用削弱造成分子平均面积缩小的趋势开始展现出来, 分子平均占据面积达到最大值. 当

亚相 pH 从 2.0 降低至 0.7 时, π -A 曲线出现收缩(图 2b 和图 3), 分子平均占据面积在达到峰值后显著减小. 这表明水相表面 P507 分子溶解带来的影响变得微弱时, 更显著的分子间相互作用展现出来. P507 分子的磷氧基团不仅与水相中水分子间存在氢键相互作用, 在单分子膜质子化程度提高时, P507 分子彼此之间也会存在氢键作用^[22]. 因此, 无序的单分子膜在水相表面被逐渐压缩变得更加紧密有序时, 质子化的 P507 分子受到滑障外力的进一步挤压, 极性端靠近更易形成聚集体. 图 2b 和图 3 中分子平均占据面积的显著减小, 表明 P507 单分子膜中可能有聚集体形成^[16,23].

2.1.2 亚相 pH 和分子平均占据面积关联模型

对于单分子膜 π -A 曲线变化规律的分析, 也可以通过建立数学模型进行解释. 根据单分子膜的相变规律可以推导出普适的表面状态方程^[24,25]. 而 pH 依赖性强的单分子膜可以从界面分子电离的角度推导模型^[26]. 从图 2 中 P507 单分子膜 π -A 曲线的变化特点可以看出, 亚相 pH 对 P507 分子界面性质有着重要的影响. P507 分子含有能够电离出氢离子的磷羟基, 而磷羟基在水面电离后, 分子更容易进入水相中^[9], 造成界面实际的分子数量减少. 因此, 可以从 P507 单分子膜中分子平均占据面积随界面分子实际数量改变的角度推导数学模型.

从图 2 中 P507 单分子膜 π -A 曲线的相变过程, 可以推算出处于液态膨胀相(LE)和液态凝聚相(LC)时的分子平均占据面积, 计算方式见支持信息(图 S3). 不同亚相 pH 条件下, P507 单分子膜 LE 和 LC 阶段的分子平均占据面积数值列于表 1 中. 单分子膜处于液态凝聚相时, 界面分子排布得更加紧密有序, 分子平均占据面积更接近于分子极性端实际面积. 而亚相 pH 决定了界面 P507 分子的实际数量, 因此模型关联 LC 阶段的分子平均占据面积与亚相 pH 的关系.

表 1 液态膨胀相和凝聚相阶段 P507 分子平均面积随亚相 pH 的变化
Table 1 Average molecular area of P507 molecules in liquid-expanded phase and liquid-condensed phase changed with subphase pH

pH	A_{LC}/nm^2	A_{LE}/nm^2
5.0	—	0.277
4.2	0.184	0.639
4.0	0.307	0.725
3.0	0.495	0.917
2.5	0.539	0.987
2.3	0.587	1.197
2.0	0.573	1.277
1.7	0.344	1.012
1.5	0.454	1.078
1.3	0.331	0.996
1.0	0.323	1.021
0.7	0.422	0.996

受到亚相中氢离子浓度的影响, 界面处 P507 分子存在以下的电离过程:



电离平衡常数 K_a 为:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

其中 HA 表示未电离的 P507 分子, A^- 为电离后极性端带负电的 P507 分子.

尽管界面 pH 与体相 pH 存在差异, 但氢离子对界面 P-OH 基团的电离抑制作用与其在体相时的规律是相同的.

相对于在界面铺展的 P507 分子总量, 界面存在的未电离的 P507 分子数量所占的比例设为 X_{HA} , 而完全质子化的 P507 单分子膜, 其液态凝聚相对应的分子面积为 A_0 . 考虑到界面处电离的 P507 分子会进入亚相, 其极性端间的静电排斥作用对单分子膜中分子平均面积造成的影响基本忽略, 那么在一定 pH 条件下, 单分子膜液态凝聚相对应的分子面积可以写成:

$$A_{\text{LC}} = A_0 \times X_{\text{HA}} \quad (3)$$

其中 X_{HA} 为未电离的 P507 分子数量占分子铺展总量的比值, 即

$$X_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} \quad (4)$$

由 Eqs. 2 和 4 计算可得到:

$$X_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (5)$$

其中 K_a 为 P507 的电离常数, 已报道的 P507 体相 $\text{p}K_a$ 为 3.3^[9], 但两亲性分子界面 $\text{p}K_a$ 与体相 $\text{p}K_a$ 不同^[14,27], 并不能直接将 $\text{p}K_a = 3.3$ 代入 Eq. 5.

但根据 Eq. 2 可以得到体相中 pH 与 $\text{p}K_a$ 的关系:

$$\text{pH} - \text{p}K_a = \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (6)$$

Eq. 6 同样适用于 P507 分子的界面电离过程. 在界面处有一半的 P507 分子电离时, 电离的和未电离的 P507 分子数量相等, Eq. 6 右边为零, 此时 pH 与 $\text{p}K_a$ 相等. 根据表 1 中 A_{LC} 数值, 在其变为 A_0 的一半时, 所对应的 pH 值即为 $\text{p}K_a$ 数值.

由分子模型计算的 P507 分子^[15]的横截面积为 0.57 nm^2 . 在表 1 中, 亚相 pH 高于 4.0 时, A_{LC} 值接近为 0.285 nm^2 . 但亚相 pH 高于 4.0 时, 得到的单分子膜 π -A 曲线并不完整. 因此, 估算 P507 分子界面 $\text{p}K_a$ 为 4.1, 则

$K_a = 7.9433 \times 10^{-5}$, 代入 Eq. 3:

$$A_{LC} = A_0 \times \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (7)$$

$$= 57 \times \frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + 7.9433 \times 10^{-5}}$$

由 Eq. 7 得到的 P507 分子理论面积和实验得到的 A_{LC} 值对比如图 4 所示. 在亚相 pH 高于 2.0 时, 该模型比较符合 P507 单分子膜 π -A 曲线的实际变化规律.

但在亚相 pH 低于 2.0 时, 单分子膜中分子平均占据面积显著减小. 这表明在亚相 pH 降低, P507 单分子膜质子化程度不断提高时, π -A 曲线的变化规律不再满足上述推导的模型. P507 分子间新的相互作用导致分子平均占据面积显著减小. 对于这种现象, 如对图 2b 中 π -A 曲线收缩的分析, 这应该是界面 P507 分子质子化时, 极性端基团电离受到抑制, 分子间静电排斥作用削弱, 磷酸基团间形成分子间氢键, 造成了分子平均占据面积减小.

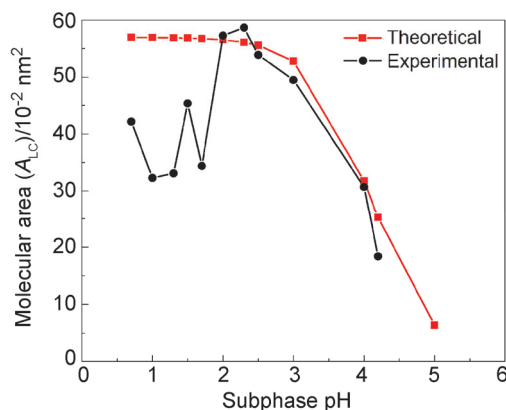


图 4 P507 单分子膜液态凝聚相阶段分子平均面积的实验值与理论值对比

Figure 4 Comparison on average molecular area of P507 monolayers in liquid-condensed phase between experimental and theoretical values

2.2 有机铺展溶剂对 P507 单分子膜 π -A 曲线的影响

铺展单分子膜时, 常采用的铺展溶剂包括氯仿、正己烷、苯和二甲基甲酰胺等非水溶性有机溶剂^[28,29]. 酸性磷类萃取剂分子在极性不同的有机溶剂中的体相聚集行为已有研究^[30], 有机溶剂极性的变化会显著改变萃取剂分子在体相中的二聚常数. 但是, 在气-液界面铺展酸性磷类萃取剂分子, 研究单分子膜内萃取剂分子的聚集行为尚未见报道. 实验考察了分别以正庚烷、正己烷、二氯甲烷和氯仿有机溶剂铺展 P507 单分子膜, 以 pH=3.0 的纯水作亚相, 得到的 π -A 曲线如图 5 所示.

由图 5 可见, π -A 曲线随有机铺展溶剂的极性变化而变化. 在液态膜阶段, 对应于同一表面压, 采用正庚烷溶剂铺展得到的 P507 单分子膜对应的分子平均占据面积最小, 而采用二氯甲烷作铺展溶剂, 单分子膜中分

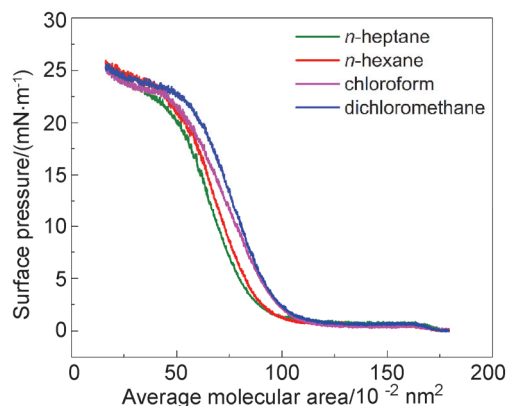


图 5 不同有机溶剂铺展 P507 单分子膜的 π -A 曲线

Figure 5 Surface pressure-area isotherms of P507 monolayers spread by different organic solvent

子平均占据面积最大. 以正己烷溶剂条件下的分子平均占据面积做基准, 将图 5 中同一表面压条件下, 正庚烷、氯仿和二氯甲烷的 π -A 曲线对应的分子平均占据面积减去正己烷 π -A 曲线所对应的分子平均占据面积, 然后将此差值对表面压作图, 得到图 6. 由图 6 可见, 采用正庚烷作铺展溶剂时, P507 单分子膜中分子平均占据面积小于正己烷溶剂条件, 并且随着表面压增大, 分子面积的差异有微弱的扩大趋势. 与此相反, 在二氯甲烷和氯仿溶剂铺展的单分子膜中, P507 分子平均占据面积明显大于正己烷条件, 随着表面压增大, 分子面积的差异在逐渐缩小. 这意味着 P507 单分子膜由无序状态向有序状态转变时, 有机铺展溶剂极性变化造成的分子平均占据面积的差异会随着单分子膜有序度提高而变得越来越小.

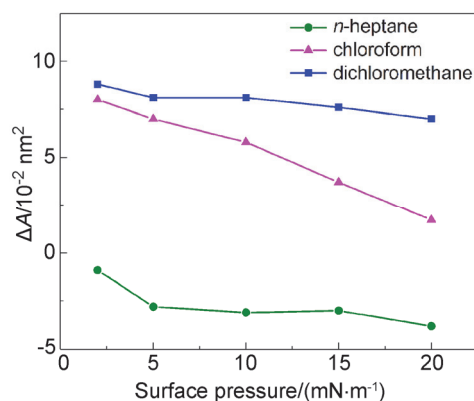


图 6 不同表面压下铺展溶剂引起 P507 分子平均面积的差异(正己烷作标准)

Figure 6 Differences in average area of P507 molecules caused by spreading solvent at different surface pressure (n-hexane solvent as standard)

通常地, 在非极性溶剂(正己烷和正庚烷)中, P507 分子主要以二聚体的形式存在. 但是, 在极性溶剂(二氯甲烷)中, P507 二聚体分子的数量会显著减少^[31]. 图 S4 给出 P507 溶解在不同有机溶剂中的红外吸收光谱,

显示有机溶剂极性变化对 P507 分子聚集行为有着显著的影响. 并且在低浓度条件下, 溶剂极性差异带来的影响依然存在. 若气-液界面的 P507 单分子膜完全由解聚的 P507 分子单体所占据, 那么有机溶剂极性的变化应该对 π -A 曲线无任何影响. 图 5 中铺展溶剂变化引起 π -A 曲线的差异则证明了铺展溶剂改变, 单分子膜中的 P507 分子界面形式存在区别, 分子平均占据面积的差异可能是单分子膜中 P507 分子聚集体数量的不同造成的. 一旦 P507 分子单体形成二聚体, 由于受到氢键的作用, 分子极性端占据的面积相对于两个单体分子会变小. 因此, 单分子膜中 P507 二聚体或聚集体越多, 分子平均占据面积就越小. 这也证实了 P507 单分子膜并非完全由分子单体所构成. 通过改变有机铺展溶剂的极性, 可以改变单分子膜中分子聚集体的相对数量. 单分子膜表面压增大, 图 5 和图 6 中铺展溶剂极性差异造成的分子平均占据面积的差异逐渐变小, π -A 曲线逐渐重合, 可能是因为单分子膜形成紧密堆积结构后, 膜内 P507 分子单体紧密排列, 分子平均占据面积与聚集体分子相当, 二者的差异就越来越小.

2.3 P507 单分子膜的 IRRAS 光谱表征

2.3.1 亚相 pH 的影响

图 7 为采用正己烷溶剂铺展 P507 单分子膜, 在界面红外反射吸收光谱 (IRRAS) 中的 $1200 \sim 940 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 随亚相 pH 降低, 对应的 P507 分子中各磷氧基团吸收峰的变化. P507 属于有机弱酸, 分子的亲水极性端在水相 pH 较高时会电离, P(O)-OH 基团转变为 P(O)-O⁻ 基团. 但 P507 溶解在有机溶剂中羟基基团并不会电离, 并且随有机溶剂极性的增强, 磷氧基团红外吸收峰出现峰位向低波数方向移动的现象 (支持信息图 S4). 将 P507 分子以单分子膜形式铺展在亚相表面, 分子极性端伸入水中, 其所处的界面环境应该类似于体相的强极性有机溶剂. 而 P=O 基团水化^[32,33]和 P507 阴离子水化效应的^[34]报道, 让我们可以判定 P507 分子铺展在亚相纯水表面, 其极性端基团必然也是处于水化状态. 极性端水化, 磷氧基团和水分子间的氢键作用会造成基团峰位向低波数方向移动. 根据 P507 分子水化过程磷氧基团峰位的变化规律^[34], 指认 P=O, P-O-C 和 P-O-H 各基团的峰位分别位于 1165 , 1056 和 983 cm^{-1} 附近^[34-36], 将 960 cm^{-1} 归为分子极性端荷负电时的 P-O⁻ 峰位置. P507 分子中各磷氧基团峰位随亚相 pH 的变化列于表 2.

由图 7 和表 2 可见, 当亚相 pH 由 3.2 降低至 2.0 时, P-O⁻ 吸收峰强度明显减弱, P-O-H 基团吸收峰强度增强, 峰位从 983 cm^{-1} 位移至 986 cm^{-1} . 这表明: P507 分子极性端电离受到抑制, P(O)-O⁻ 向 P(O)-OH 转变, 单分子膜质子化程度提高. 当亚相 pH 降低至 0.9 时, P-O⁻ 吸收峰消失, P-O-H 基团峰位向低波数方向移动至 981 cm^{-1} . P-O-H 基团峰位并未随亚相 pH 的降低而继续向高波数方向移动. 对此现象的解释可以从图 2 中 π -A 曲线的变

化特点中找到依据: 在分析图 2b 和图 3 时, 推测 P507 单分子膜 π -A 曲线的收缩现象是由于形成聚集体所致. 若 P507 单分子膜中形成聚集体, 分子极性端 P-O-H 与 P=O 基团会形成分子间氢键, 而图 7 中 P-O-H 基团向低波数方向的位移, 则表明了分子间氢键的形成. 这就证实了对图 2 中 π -A 曲线收缩现象的推测, 即单分子膜中的 P507 分子随亚相 pH 降低而质子化后, 分子极性端间静电排斥作用削弱, 分子间氢键更容易形成, 压缩单分子膜形成聚集体.

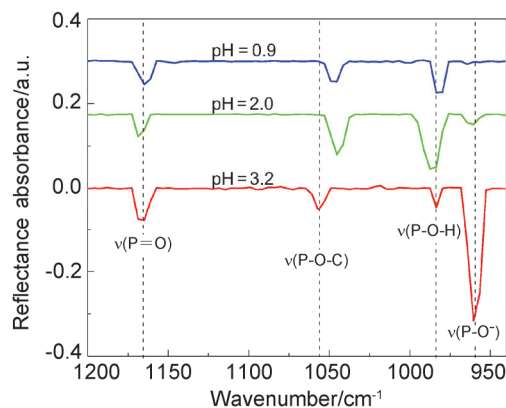


图 7 不同 pH 的水相表面铺展 P507 单分子膜的 IRRAS 光谱

Figure 7 IRRAS spectra of P507 monolayers on the surface of pure water with different pHs

表 2 正己烷溶剂铺展的 P507 单分子膜中各磷氧基团峰位随亚相 pH 的变化

Table 2 Variation of the peak positions of phosphate groups in P507 monolayers spread by *n*-hexane on the surface of pure water with different pHs

pH	P=O	P-O-C	P-O-H	P-O ⁻
0.9	1164	1045	981	—
2.0	1167	1045	986	961
3.2	1165	1056	983	960

图 7 中, P-O-C 基团的峰位随亚相 pH 的降低首先向低波数方向移动, 然后保持不变. 理论上, 亚相中氢离子浓度并不会与 P-O-C 基团发生直接相互作用. 但是在实验考察的 pH 范围内, P507 分子在界面会发生电离. 由于阴离子具有更强的水化能力, 当亚相 pH 降低时, P507 分子极性端电离遭到抑制, 极性端水化能力也随之削弱. 因此, 推测 P-O-C 基团中烷基氧与水分子间的相互作用也会随着分子极性端水化能力削弱而减弱, 基团在光谱中的峰位向低波数方向移动^[34]. 亚相 pH 降至 0.9 时, P-O-C 基团峰位仍然维持在 1045 cm^{-1} . 这可能是因为 P507 单分子膜在气-液界面已经处于相对稳定的状态, 极性端水化能力减弱, 烷基氧与水分子间的作用也不再受极性端水化的影响.

图 7 中, P=O 基团峰位的变化规律与 P-O-H 基团相同. 当亚相 pH 从 3.2 降低至 2.0 时, P=O 峰位向高波数方向移动. 这是因为 P=O 与水分子间存在氢键相互作用

用^[34], 亚相 pH 降低, P507 分子极性端水化能力减弱, P=O 基团与水分子间相互作用也随之变弱. 当亚相 pH=0.9 时, P=O 基团峰位向低波数方向移动至 1164 cm^{-1} . 正如对 P-O-H 基团峰位变化规律的分析, 在该 pH 条件下, 由于单分子膜质子化程度提高, P507 分子极性端间相互作用增强, P=O 与 P-O-H 形成分子间氢键, 所以 P=O 峰位向低波数方向移动.

2.3.2 有机铺展溶剂的影响

图 8 是在 pH=3.2 的纯水表面, 分别采用正己烷、二氯甲烷和氯仿三种有机溶剂铺展 P507 单分子膜时, 所得到的 IRRAS 光谱图. P507 分子中各磷氧基团的峰位随铺展溶剂的变化列于表 3.

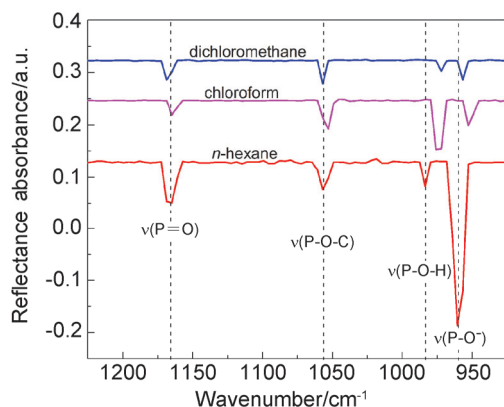


图 8 采用不同有机溶剂铺展 P507 单分子膜的 IRRAS 光谱
Figure 8 IRRAS spectra of P507 monolayers spread by different organic solvent

表 3 采用不同有机溶剂铺展 P507 单分子膜时各磷氧基团的峰位变化
Table 3 Peak positions of phosphate groups in P507 monolayers spread by different organic solvent

Solvent	P=O	P-O-C	P-O-H	P-O ⁻
<i>n</i> -Hexane	1165	1056	983	960
Dichloromethane	1166	1056	972	956
Chloroform	1163	1053	974	951

从图 8 和表 3 中的数据可以看出, 改变铺展溶剂确实会引起单分子膜中 P507 分子磷氧基团吸收峰的位移. 其中, 正己烷溶剂铺展单分子膜, P507 分子 P-O-H 基团峰位为 983 cm^{-1} , 而极性溶剂二氯甲烷和氯仿铺展的 P507 单分子膜中, 对应的 P-O-H 基团峰位波数更低, 分别为 972 和 974 cm^{-1} . 这与不同溶剂中 P507 红外光谱的变化特点相似(支持信息, 图 S4~S6). 极性有机溶剂分子通过作用于 P507 分子极性端磷羟基基团, 改变 P507 分子体相聚集行为. 而采用不同铺展溶剂将 P507 以单分子膜形式铺展在气-液界面, 图 8 的光谱结果显示磷氧基团吸收峰峰位的差异仍然存在. 这证实了铺展溶剂极性变化, P507 单分子膜中分子的界面存在形式并不相同. 这也就意味着采用不同有机溶剂铺展单分子膜, 界面 P507 分子的聚集状态会随之而改变.

在对图 5 中 π -A 曲线的分析中指出, 分子平均占据面积的差异可能和单分子膜中 P507 分子聚集数量有关. 铺展溶剂极性越强, 单分子膜中会含有更少的 P507 分子聚集. 但在图 8 和表 3 中, P-O-H 基团峰位随铺展有机溶剂极性增强而向低波数方向移动, 反而符合分子间氢键形成的规律. 这说明不能仅考虑分子间氢键作用来解释 P-O-H 基团峰位的变化, 因为在图 2b 和图 7 中并未更换铺展溶剂, 而图 8 中改变铺展溶剂, 造成单分子膜中 P507 分子的存在形式随之发生变化, 分子极性端与周围环境间的相互作用也会变得更复杂.

图 8 中的实验是以 pH=3.2 的纯水作亚相, 该 pH 条件下, 亚相表面的 P507 分子会部分电离^[10], 形成以极性端带负电的 P507 分子和未去质子化的 P507 分子共同组成的单分子膜. 因此, 在该条件下, 需要考虑单分子膜中 P507 分子极性端水化能力对各基团峰位的影响. 表 3 中 P-O⁻基团吸收峰位置随有机溶剂极性增强向低波数方向移动, 表明分子极性端水化能力随溶剂极性增强而增强. 根据 P507 聚集体和单体分子界面活性的差异^[6], P507 聚集体因极性端分子间氢键的存在, 极性端头对头的排列方式会减小磷氧基团与水相接触的有效面积, 基团水化能力被削弱. 图 8 中 P-O⁻基团峰位的变化则证实了单分子膜中 P507 分子极性端水化能力的差异, 也就表明铺展有机溶剂极性变化确实引起单分子膜中 P507 分子存在形式的变化. 所以, 表 3 中 P-O-H 基团吸收峰位置随有机溶剂极性增强而红移的现象应该从 P507 分子界面形式变化影响其极性端水化能力的角度来解释, 而不能仅考虑 P507 极性端分子间氢键作用. 这就阐明了 P-O-H 基团峰位变化的原因: 极性溶剂二氯甲烷和氯仿铺展的 P507 单分子膜中含有更多的 P507 单体分子, 分子极性端磷氧基团水化能力更强, P-O-H 与水分子间形成氢键, 基团峰位向低波数方向移动; 而正己烷溶剂铺展的单分子膜中 P507 聚集体较多, 分子极性端磷氧基团水化能力减弱, P-O-H 基团峰位向低波数方向移动的程度不如极性溶剂条件.

为进一步对比有机铺展溶剂极性变化对 P507 单分子膜性质的影响, 在亚相纯水 pH 分别为 2.0 和 0.9 时, 对比了分别以正己烷和二氯甲烷溶剂铺展 P507 单分子膜得到的 IRRAS 光谱图, 如图 9 所示. P507 分子中各磷氧基团峰位随亚相 pH 的变化列于表 4.

由图 9 和表 4 中数据可以看出, 二氯甲烷溶剂铺展的单分子膜中, P507 分子 P-O-H 和 P=O 基团峰位随亚相 pH 下降向高波数方向移动, 并未出现正己烷作铺展溶剂条件下的基团吸收峰红移现象. 并且, 在亚相 pH=0.9 时, P-O⁻基团吸收峰仍然存在, 且峰位向高波数方向移动, 这表明虽然亚相 pH 降低削弱了 P507 分子极性端水化能力, 但单分子膜内仍然含有少量的 P507 分子极性基团处于荷负电状态. 改变有机铺展溶剂, P507 单分子膜中分子磷氧基团峰位随亚相 pH 降低而呈

现的不同规律再次证实溶剂极性对 P507 单分子膜性质的影响。

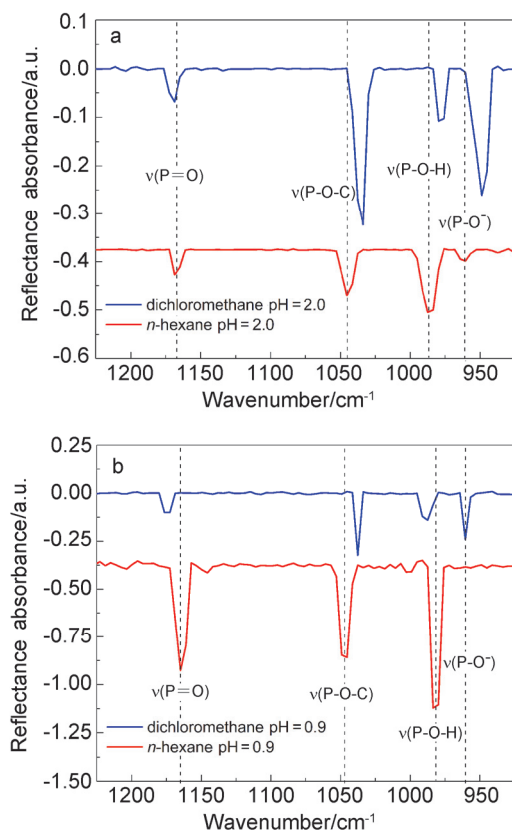


图9 采用正己烷和二氯甲烷溶剂铺展 P507 单分子膜的 IRRAS 光谱
Figure 9 IRRAS spectra of P507 monolayers spread by *n*-hexane and dichloromethane on pure water
(a) Subphase pH=2.0; (b) subphase pH=0.9

表4 采用正己烷和二氯甲烷溶剂铺展 P507 单分子膜时各磷酸基团峰位随亚相 pH 的变化

Table 4 Variation of the peak positions of phosphate groups in P507 monolayer spread by *n*-hexane or chloromethane on the surface of pure water with different pH

Organic solvent	pH=2.0			pH=0.9		
	P=O	P-O-H	P-O ⁻	P=O	P-O-H	P-O ⁻
<i>n</i> -Hexane	1167	986	961	1164	981	—
Dichloromethane	1169	977	951	1174	989	960

有机溶剂极性对 P507 体相聚集行为的影响规律十分明确, 溶剂极性越强, P507 分子二聚常数越小^[23], 但在气-液界面, P507 单分子膜中分子聚集行为的变化与铺展溶剂的关系比较复杂。有机铺展溶剂极性变化改变了 P507 在溶液中的聚集状态, 将溶液滴加在纯水表面, 单分子膜中 P507 分子的界面形式随之而改变。P507 分子界面形式的变化不仅改变其磷酸基团的水化能力, 还对单分子膜中分子聚集行为产生影响。在支持信息(图 S7)中, 二氯甲烷溶剂铺展的 P507 单分子膜 π -A 曲线并未出现分子平均占据面积随亚相 pH 降低而收缩的现象, 这不同于正己烷作铺展溶剂时单分子膜 π -A 曲线的变

化规律, 也类似于表 4 中 P-O-H 峰位变化规律的差异。这可能与晶体生长的规律相类似: 气-液界面 P507 分子聚集体类似为“晶核”, 在压缩单分子膜时, 分子单体以“晶核”为基础快速形成聚集体。而二氯甲烷溶剂铺展的 P507 单分子膜中聚集体较少, 分子单体不能依靠“晶核”快速聚集成聚集体^[16]。P507 分子在界面以单体形式或二聚体形式存在, 其极性端深入水相的角度和深度必定会存在差异, 这必然会影响到磷酸基团水化及其萃取水相离子的能力^[37]。因此, 对聚集体或二聚体分子在界面如何排布和取向仍需深入研究。

3 结论

本工作的研究表明: 酸性磷类萃取剂 P507 分子在气-液界面的吸附和聚集行为受亚相纯水 pH 和有机铺展溶剂极性的影响较大。P507 单分子膜在亚相 pH 较高时, 因分子在界面发生电离, 极性端水化能力增强, 导致部分 P507 分子溶于亚相中。当亚相 pH 较低时, P507 单分子膜的质子化程度提高, 分子极性端水化能力削弱, 分子间相互作用增强, 单分子膜中形成聚集体。分别采用具有不同极性的有机溶剂铺展 P507 单分子膜时, 有机溶剂极性改变, 会引起单分子膜中 P507 分子界面形式发生改变。P507 分子单体相对于聚集体, 磷酸极性端水化能力更强。通过 IRRAS 光谱分析, 证实了磷酸基团峰位随有机铺展溶剂极性的变化规律, 验证了有机溶剂极性变化可以改变单分子膜中 P507 分子的聚集状态。P507 分子在界面聚集成聚集体或是解离成单体等形式, 必将对其界面反应活性造成显著影响。界面处 P507 分子存在形式发生变化, 其分子极性端与水分子有效接触面积也会随之改变, 从而决定了其在萃取反应过程中与水相稀土离子间相互作用强度的差异。本文的工作为深入理解溶剂萃取过程中水油两相界面处有机磷类萃取剂分子的聚集行为变化及其对界面反应活性的影响机制奠定了基础。

4 实验部分

表面压-分子面积(π -A)等温线: 配制浓度为 0.5 mmol/L 的 P507 有机溶液, 有机溶剂分别为正庚烷、正己烷、氯仿或二氯甲烷, 取 20 μ L 溶液用微量注射器逐滴铺展在 Langmuir 槽(Kibron, MicroTrough XS, 芬兰)内亚相表面。槽体内部尺寸为 23.0 cm $\times$ 5.9 cm $\times$ 3 mm, 两侧配有向中间对称压缩的滑障。等待 10 min 以确保亚相表面的有机溶剂彻底挥发, 然后两侧滑障以 10 mm/min 的恒定速度压缩单分子膜。采用吊片法检测水相表面张力, 根据表面张力数据和加入的 P507 分子总量, 绘制出 π -A 曲线。Langmuir 槽和滑障表面皆由聚四氟乙烯组成, 每次实验前后皆用无水乙醇和超纯水冲洗其表面数次。用于测定表面张力的合金探针, 实验前需经过无水乙醇冲洗和丁烷喷枪灼烧数秒, 以清除探针表

面有机物。所有 π -A 曲线皆至少重复三次, 以保证实验的可重复性(见支持信息图 S1)。以上实验均在温度 $(19 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下完成。

本工作中亚相水溶液皆由超纯水($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, ELGA, PurelabUltra, 英国)制备。采用盐酸调节水溶液 pH, 向超纯水中缓慢滴加盐酸时, 烧杯底部转子不断搅拌, pH 计(智光仪器, PHS-25, 上海)实时监测 pH 数值变化, 直至示数稳定至目标 pH 值, 允许误差为 ± 0.05 。为避免亚相中引入其他离子, 仅通过盐酸调节纯水 pH, 未使用碱液或缓冲溶液。

界面红外反射吸收光谱(IRRAS): 光谱仪(Vertex 70, Bruker, 德国)采用以液氮冷却的 HgCdTe(MCT)检测器进行样品的单光束测量。与光谱仪配套使用的 Langmuir 槽(Riegler & Kirstein GmbH, 德国)包含样品槽和背景槽, 样品槽中的 P507 单分子膜被两侧滑障对称压缩至 20 mN/m 表面压, 等待 60 s , 光谱仪开始扫描样品。样品信息扫描完毕, 电脑端控制步进电机将背景槽移至样品槽位置, 光谱仪开始扫描超纯水作背景光谱。光谱测量中红外光入射角为 40° 。单分子膜样品反射率-吸光度数据通过光谱差减所得, $RA = -\log(R_m/R_0)$, 其中 R_m 和 R_0 分别是亚相表面覆盖单分子膜和空白亚相的反射率。光谱扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 在 8 cm^{-1} 的分辨率条件下, 样品平均扫描次数在 2000 次左右。样品槽中亚相表面压的检测采用吊片法, 滤纸制作的一定大小的吊片悬挂于表面压检测器的挂环上, 在光谱扫描过程中单分子膜表面压变化不超过 0.2 mN/m 。

References

- [1] Jha, M. K.; Kumari, A.; Panda, R.; Kumar, J. R.; Yoo, K.; Lee, J. Y. *Hydrometallurgy* **2016**, *165*, 2.
- [2] He, Y.; Chen, K.; Srinivasakannan, C.; Li, S.; Yin, S.; Peng, J.; Guo, S.; Zhang, L. *Chem. Eng. J.* **2018**, *354*, 1068.
- [3] Qiao, B. F.; Muntean, J. V.; de la Cruz, M. O.; Ellis, R. J. *Langmuir* **2017**, *33*, 6135.
- [4] Chen, K.; He, Y.; Srinivasakannan, C.; Li, S.; Yin, S.; Peng, J.; Guo, S.; Zhang, L. *Chem. Eng. J.* **2019**, *356*, 453.
- [5] Miyake, Y.; Matsuyama, H.; Nishida, M.; Nakai, M.; Nagase, N.; Teramoto, M. *Hydrometallurgy* **1990**, *23*, 19.
- [6] Vandegrift, G. F.; Horwitz, E. P. *J. Inorg. Nuck. Chem.* **1980**, *42*, 119.
- [7] Kanki, T.; Kim, H.; Tomita, A.; Asano, T.; Sano, N. *Sep. Purif. Technol.* **2000**, *19*, 93.
- [8] Shen, J. L.; Xi, Z. K.; Gao, Z. L.; Sun, S. X.; Song, Q. S.; Guo, L. Q. *Chin. J. Appl. Chem.* **1984**, *4*, 57. (沈静兰, 奚正楷, 高自立, 孙思修, 宋其胜, 郭梁芹, 应用化学, **1984**, *4*, 57.)
- [9] Su, W. R.; Chen, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 8424.
- [10] Wang, W. T.; Ye, S. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 4488.
- [11] Zhang, T.; Cathcart, M. G.; Vidalis, A. S.; Allen, H. C. *Chem. Phys. Lipids* **2016**, *200*, 24.
- [12] Chen, Y. Y.; Sun, R. G.; Wang, F. Y.; Pan, Q. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2299. (陈莹莹, 孙润广, 王夫雨, 潘勤, 化学学报, **2011**, *69*, 2299.)
- [13] Zhang, B. B.; Ma, C.; Wang, X. G.; Hu, M. B.; Wang, X. L.; Wang, W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 441. (张贝贝, 马驰, 王小刚, 胡敏标, 王晓乐, 王维, 化学学报, **2015**, *73*, 441.)
- [14] Zhang, T.; Brantley, S. L.; Verreault, D.; Dhankani, R.; Corcelli, S. A.; Allen, H. C. *Langmuir* **2018**, *34*, 530.
- [15] Adams, E. M.; Wellen, B. A.; Thiriaux, R.; Reddy, S. K.; Vidalis, A. S.; Paesani, F.; Allen, H. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 10481.
- [16] Song, C. S.; Ye, R. Q.; Mu, B. Z. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 2038. (宋昌盛, 叶汝强, 牟伯中, 化学学报, **2009**, *67*, 2038.)
- [17] Fang, L. M. *M.S. Thesis*, Harbin University of Science and Technology, Harbin, **2013**. (方丽明, 硕士论文, 哈尔滨理工大学, 哈尔滨, **2013**.)
- [18] Li, S. Y.; Du, L.; Tsona, N. T.; Wang, W. X. *Chemosphere* **2018**, *196*, 323.
- [19] Adams, E. M.; Verreault, D.; Jayarathne, T.; Cochran, R. E.; Stone, E. A.; Allen, H. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 32345.
- [20] Yang, H. W.; Zhu, P. X.; Feng, Y. J.; Chen, Z.; Zhou, D. L.; Wu, D. C. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2081. (杨红伟, 朱谱新, 冯玉军, 陈志, 周栋梁, 吴大诚, 化学学报, **2007**, *65*, 2081.)
- [21] Uphaus, R. A.; Vandegrift, G. F.; Horwitz, E. P. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *90*, 380.
- [22] Gershfeld, N. L.; Pak, C. Y. *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *23*, 215.
- [23] Zhang, L. R.; Chen, S. M.; Jin, D. S.; Motoko, U.; Tisato, K. *Acta Chim. Sinica* **1992**, *50*, 868. (张亮仁, 陈珊妹, 金道森, 内田茂登子, 梶山千里, 化学学报, **1992**, *50*, 868.)
- [24] Zeng, Z. X.; Chen, Q.; Xue, W. L.; Nie, F. *Chin. J. Chem. Eng.* **2004**, *12*, 263.
- [25] Yao, Y. L.; Zeng, Z. X.; Xue, W. L.; Huang, S. D. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1939. (姚亚丽, 曾作祥, 薛为岚, 黄顺德, 化学学报, **2005**, *63*, 1939.)
- [26] Cratin, P. D. *J. Dispersion Sci. Technol.* **1993**, *14*, 559.
- [27] Binghua, Y.; Nagaosa, Y.; Satake, M.; Nomura, A.; Horita, K. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1996**, *14*, 849.
- [28] Petty, M. C. *Langmuir-Blodgett films: An introduction*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**, pp. 55~57.
- [29] Guennouni, Z.; Cousin, F.; Faure, M. C.; Perrin, P.; Limagne, D.; Kononov, O.; Goldmann, M. *Langmuir* **2016**, *32*, 1971.
- [30] Ibrahim, T. H. *Sep. Sci. Technol.* **2011**, *46*, 2157.
- [31] Sun, G. X.; Yang, Y. H.; Bao, M.; Cui, Y.; Sun, S. X. *J. Inorg. Chem.* **1996**, *2*, 212. (孙国新, 杨永会, 鲍猛, 崔玉, 孙思修, 无机化学学报, **1996**, *2*, 212.)
- [32] Kusaka, R.; Watanabe, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 29588.
- [33] Nukada, K.; Naito, K.; Maeda, U. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 894.
- [34] Wu, J. G.; Shi, N.; Gao, H. C.; Chen, D.; Guo, H.; Weng, S. F.; Xu, G. X. *Sci. China, Ser. B* **1983**, *12*, 1071. (吴瑾光, 施鼎, 高宏成, 陈滇, 郭海, 翁诗甫, 徐光宪, 中国科学(B 辑), **1983**, *12*, 1071.)
- [35] Xu, Z. H.; Wong, S. F.; Guo, H.; Wu, J. G.; Xu, G. X. *Acta Sci. Nat. Univ. Pekin.* **1983**, *6*, 45. (许振华, 翁诗甫, 郭海, 吴瑾光, 徐光宪, 北京大学学报(自然科学版), **1983**, *6*, 45.)
- [36] Zhang, C.; Wang, L.; Huang, X.; Dong, J.; Long, Z.; Zhang, Y. *Hydrometallurgy* **2014**, *147*, 7.
- [37] Ta, A. T.; Hegde, G. A.; Etz, B. D.; Baldwin, A. G.; Yang, Y.; Shafer, J. C.; Jensen, M. P.; Maupin, C. M.; Vyas, S. J. *Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 5999.

(Zhao, C.)