

功能材料

PVC/OHA/D2EHPA 基膜增强型聚合物 包容膜的制备及性能评价

李 晨^{1,2}, 贾 悦^{1,2*}, 吕晓龙^{1,2}, 陈华艳^{1,2}

(1. 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为解决聚合物包容膜 (PIM) 传输效率低的问题, 制备了一种以聚氯乙烯 (PVC) 为基体, *N*-羟基正辛酰胺 (OHA) 和二(2-乙基己基)磷酸酯 (D2EHPA) 为固、液载体的基膜增强型 PIM。OHA 作为固体载体固定于基膜孔道内, 利用其与 D2EHPA 的协同作用实现高效传质。对制备的基膜增强型 PIM 进行了 SEM、EDS、FTIR、XPS 表征, 对其传质性能进行了考察。结果表明, 铸膜液组分为 22% OHA+17% D2EHPA+61% PVC (百分数均为质量分数) 的基膜增强型 PIM (M-3 膜) 对质量浓度为 50 mg/L 的 ZnSO₄ (pH=5.6 乙酸缓冲溶液配制) 的 10 h 回收效果最佳, 萃取率和反萃率分别为 59.86% 和 51.10%。5 个周期的运行实验中, M-3 膜的初始传质通量为 587.36 mg/(m²·h), 约是仅包含液相萃取剂 PIM (M-1 膜) 初始传质通量 [312.64 mg/(m²·h)] 的 2 倍。5 个循环周期结束后, M-3 膜的传质通量仍高于仅包含液相萃取剂 PIM 初始传质通量。

关键词: 萃取; 聚合物包容膜; *N*-羟基正辛酰胺; 二(2-乙基己基)磷酸酯; 锌离子; 功能材料

中图分类号: TQ028.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 07-1386-07

Preparation and performance evaluation of PVC/OHA/D2EHPA matrix reinforced polymer inclusion membranes

LI Chen^{1,2}, JIA Yue^{1,2*}, LYU Xiaolong^{1,2}, CHEN Huayan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin 300387, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: A novel matrix reinforced polymer inclusion membrane (PIM) was prepared using polyvinyl chloride (PVC) as polymer matrix, *N*-hydroxy *n*-octanamide (OHA) and bis(2-ethylhexyl) phosphate (D2EHPA) as solid and liquid carriers for more efficient mass transfer. As a solid carrier immobilized in the pores of PVC matrix, OHA synergizing with D2EHPA were major contributors for improved mass transfer efficiency. The mass transfer performance of matrix enhanced PIM was evaluated following its characterization by SEM, EDS, FTIR, XPS. The results showed that the matrix enhanced PIM (M-3 membrane), prepared by casting solution of 22% OHA+17% D2EHPA+61% PVC (mass fraction, the same below), exhibited most effective Zn²⁺ recovery from ZnSO₄ with initial mass concentration of 50 mg/L by a 59.86% extraction rate and 51.10% stripping rate in a 10-hour operation span. The initial mass transfer flux of M-3 membrane was 587.36 mg/(m²·h), approximately twice that [312.64 mg/(m²·h)] of PIM with only liquid carrier. Moreover, the mass transfer flux of M-3 membrane was higher than the initial mass transfer flux of PIM with only liquid extraction agent even after being recycled 5 times.

Key words: extraction; polymer inclusion membrane; *N*-hydroxy *n*-octanamide; bis(2-ethylhexyl) phosphate; zinc ions; functional materials

收稿日期: 2022-03-08; 定用日期: 2022-04-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220199

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21776216); 山东省自然科学基金重点项目 (ZR2019LFG007)

作者简介: 李 晨 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: pioneer97@163.com。联系人: 贾 悦 (1977—), 女, 博士, 副研究员, E-mail: jiayue@tiangong.edu.cn。

聚合物包容膜(PIM)是将聚合物基体、萃取剂(载体)、增塑剂混合溶解在溶剂中浇铸成膜^[1-3]。聚合物基体作为膜骨架主要起支撑作用,同时包裹载体实现重金属离子或有机物从膜一侧传输到另一侧的传递^[4-6]。增塑剂的添加能够使聚合物更柔软,更有弹性,增强膜的化学和机械稳定性,从而提高金属离子或有机物的传输效率^[7],一些萃取剂同样具有增塑剂的效果^[8-10]。PIM 不仅具备支撑液膜操作简单、萃取反萃同步运行等优点,还具有选择性强、稳定性强的优势^[11]。

支撑液膜通过多孔支撑体束缚载体,传质过程中可以获得较高的传质效率,但载体流失导致其使用寿命短^[12-14]。PIM 则是在制备过程中将载体包裹于聚合物网络中,使载体不易流失^[15]。然而,PIM 的高黏度导致传输效率低一直是其应用的主要障碍^[16]。

目前,学者提出了许多方法寻求 PIM 稳定性与传输效率之间的平衡。通过合成新型萃取剂,提高对目标物质的选择性,从而提高 PIM 的传输效率^[17-19]。然而,新型萃取剂的合成过程复杂且成本高昂。通过在 PIM 两侧放置电极,添加电势作为驱动力,利用电场可以显著提高目标离子的传输效率^[20-22]。然而,利用电场提高 PIM 传输,两侧需要较高的工作电压(30~70 V);同时,将电极置于 PIM 两侧的料液相和反萃相会发生电解,甚至产生有毒气体^[23]。

基于此,本研究采用一种固体载体 *N*-羟基正辛酰胺(OHA)替代部分有机萃取剂,在 PIM 制备过程中将其固着于 PVC 基体内部,以期实现在减少有机萃取剂用量的同时,利用 OHA 的萃取能力在 PIM 中形成连贯稳定的传质路径。OHA 是一种晶体粉末,具有特殊的结构^[17]、价格低廉^[18]、原料来源广泛^[19],可与金属离子形成稳定螯合物^[14,20-22]。其分子结构及萃取机理如图 1 所示^[14-16]。

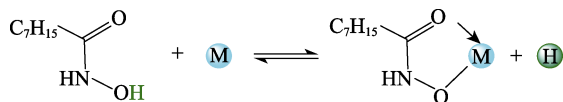


图1 OHA 萃取金属离子机理图

Fig. 1 Mechanism of OHA extraction of metal ions

本文拟采用 PVC 作为基体聚合物,OHA 和二(2-乙基己基)磷酸酯(D2EHPA)分别作为固液载体,采用溶剂蒸发法制备基膜增强型 PIM 用于 Zn^{2+} 的提取分离。此设计保留了 PIM 操作方便、萃取反萃同步特色的同时,减少了萃取剂的消耗。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVC 粉末(平均聚合度 1030 ± 30),东莞市瑞瑜

化工有限公司;OHA,分析纯,天津希恩思奥普德科技有限公司;D2EHPA,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)、浓硫酸、硫酸锌、硫酸镍、无水乙酸钠、乙酸,均为分析纯,天津市风船化学制剂厂;去离子水,自制。

BT300-2J 型蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司;TU-1810 型紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司;Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪、K-alpha X 射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔公司;101-2AB 型电热鼓风干燥箱,北京市永光明医疗仪器厂;S4800 型场发射扫描电子显微镜,日本日立公司。

1.2 PIM 的制备

按照表 1 的配方分别将固液载体和聚合物基体加入装有 30 g DMAC 的三口瓶中。在 70 °C 下搅拌 6 h 直至溶解得到均一透明的铸膜液;静置 4 h 脱泡后,将铸膜液慢慢倾倒在玻璃板上,使用 600 μm 的刮膜棒刮膜;再将玻璃板置于 60 °C 烘箱中 12 h 至溶剂完全挥发。将获得的透明聚合物包容膜从玻璃板上揭下,剪成合适的尺寸待用。

表1 基膜增强型 PIM 铸膜液的组分
Table 1 Composition of matrix enhanced PIM casting solutions

膜编号	铸膜液组分/%		
	PVC	OHA	D2EHPA
M-1	61	0	39
M-2	61	10	29
M-3	61	22	17
M-4	61	32	7
M-5	61	39	0

注:表中百分数均为质量分数。

1.3 结构表征与性能测试

采用 SEM 表征基膜增强型 PIM 表面及断面形貌。将样品放置在 50 °C 真空烘箱充分干燥 12 h 后进行喷金处理。采用 FTIR、XPS 和 EDS 分析基膜增强型 PIM 的表面官能团及化学元素组成,测试前待测样品用去离子水充分清洗后,在 50 °C 真空烘箱中充分干燥 12 h 后进行测试。

1.4 基膜增强型 PIM 性能测试

1.4.1 基膜增强型 PIM 对 Zn^{2+} 回收效率测试

采用锌试剂分光光度法检测料液相与反萃相中 Zn^{2+} 质量浓度。使用自制传质性能测试装置(图 2)对制备基膜增强型 PIM 的分离性能进行测试。测试装置由两个腔室组成,将有效传质面积为 43.50 cm^2 的基膜增强型 PIM 放置于料液腔室和反萃腔室之

间,用硅胶垫夹在 PIM 和两侧腔室之间辅助密封,再使用夹具将两腔室固定密实。

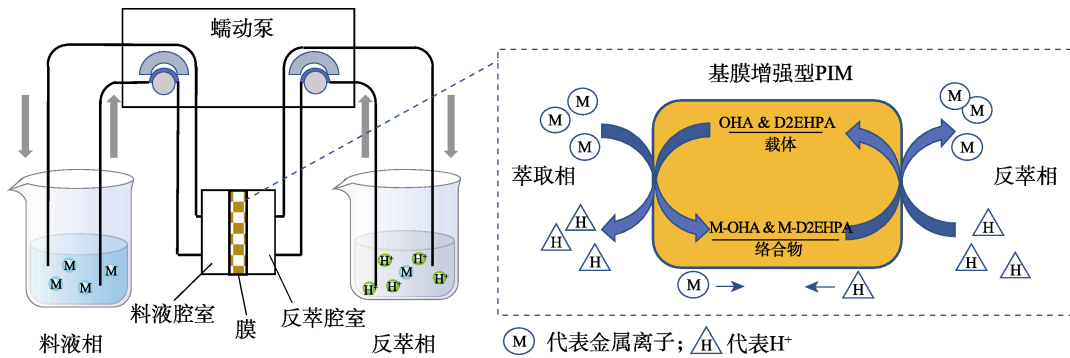


图 2 传质性能测试装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of mass transfer performance test apparatus

传质过程中料液相为质量浓度 50 mg/L 的 ZnSO₄ (pH= 5.6 乙酸缓冲溶液配制),反萃相为 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液,二者初始体积均为 1 L。实验过程中,按照预定时间间隔分别从料液相和反萃相取样,测定 Zn²⁺ 的质量浓度,按照公式 (1) 和 (2) 计算萃取率 (E, %) 和反萃率 (S, %)

$$E / \% = \frac{\rho_0^f - \rho_t^f}{\rho_0^f} \times 100 \quad (1)$$

$$S / \% = \frac{\rho_t^s}{\rho_0^f} \times 100 \quad (2)$$

式中: ρ_0^f 为料液相中 Zn²⁺ 的初始质量浓度, mg/L; ρ_t^f 与 ρ_t^s 分别为 t 时刻料液相与反萃相中 Zn²⁺ 的质量浓度, mg/L。

1.4.2 基膜增强型 PIM 稳定性测试

基膜增强型 PIM 循环运行 5 组,每组运行 10 h 且更新鲜料液相和反萃相。每组实验后依据公式 (3) 计算传质通量 [J_s , mg/(m²·h)]。

$$J_s = \frac{\Delta\rho_s \cdot V_s}{A\Delta t} \quad (3)$$

式中: A 为试样 PIM 的有效传质面积, cm²; Δt 为测试时间, h; $\Delta\rho_s$ 为反萃相回收的 Zn²⁺ 质量浓度, mg/L; V_s 为反萃相体积, L。

2 结果与讨论

2.1 SEM 及 EDS 分析

图 3 为基膜增强型 PIM 的表面及断面形貌图。

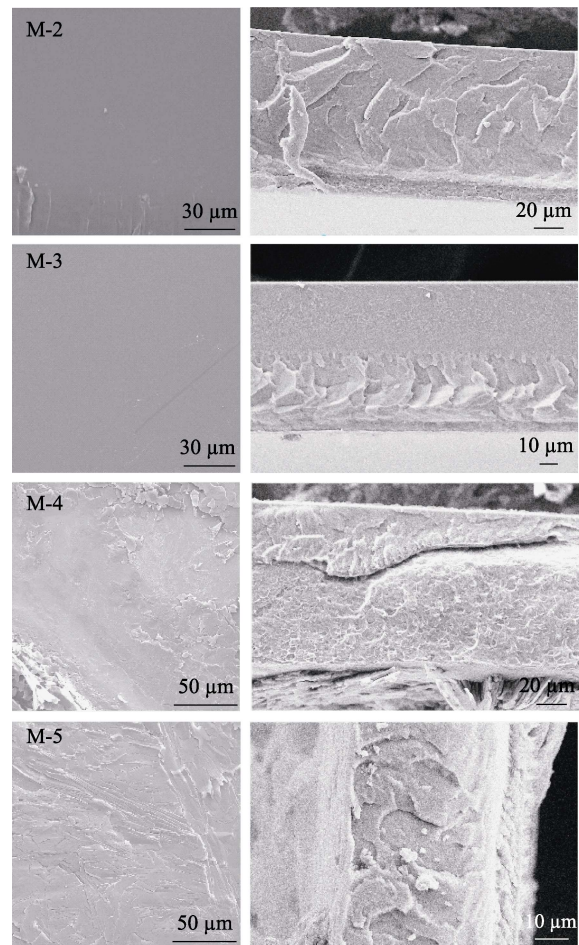
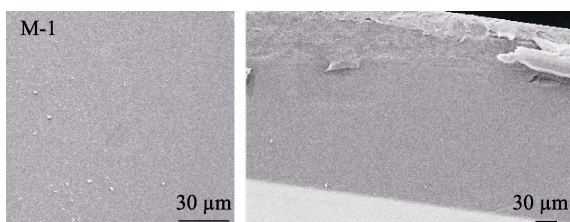


图 3 不同载体配比的基膜增强型 PIM 表面 (左) 及断面 (右) SEM 图

Fig. 3 Surface (left) and cross-section (right) SEM images of matrix enhanced PIM with different carrier ratios

由图 3 可以看出,随着 OHA 质量分数的增加、D2EHPA 质量分数的减少,制备的基膜增强型 PIM 表面形貌由光滑、平整、致密趋向于褶皱、粗糙。这是由于 D2EHPA 对 PVC 起到增塑作用,使 PVC 分子链溶解、溶胀,降低了链段间的相互作用力,致使链段的柔顺性增加,流动性变好,在溶剂蒸发

过程中易形成平整光滑的膜表面形貌。而当 D2EHPA 质量分数降低, OHA 质量分数提高时, 铸膜液流动性变差, 溶剂蒸发过程中黏度变大, 且不均匀, 因此表面出现褶皱, 同时固体载体也在膜表面大量分布, 使得制备的 PIM 表面更显粗糙。从图 3 中还可看出, 制备的基膜增强型 PIM 断面结构皆致密均一无孔。随着 D2EHPA 质量分数的减少, OHA 质量分数的增加, 断面形貌也与上述表面形貌相对应, 从平滑均匀变为粗糙紧致。

为保证载体含量能够在膜内形成连续的传质路径, 利用 M-3 膜处理质量浓度 50 mg/L ZnSO_4 料液相 10 h 后, 采用 EDS 分别对用后基膜增强型 PIM 膜断面中的 Cl、O、P、N 和 Zn 元素进行表征, 结果如图 4 所示。可以发现, D2EHPA 分布的 P 元素和 O 元素在断面中致密均一, 而 N 元素分布则相对致密, 却不连续。因此, 可以认为制备的 M-3 膜已达到载体分布均一, 连续完整的基本要求。从图中可以清楚看到萃取 Zn^{2+} 后, Zn^{2+} 贯穿了整个膜断面, OHA 与 D2EHPA 二者的协同作用促进了 Zn^{2+} 的传输。

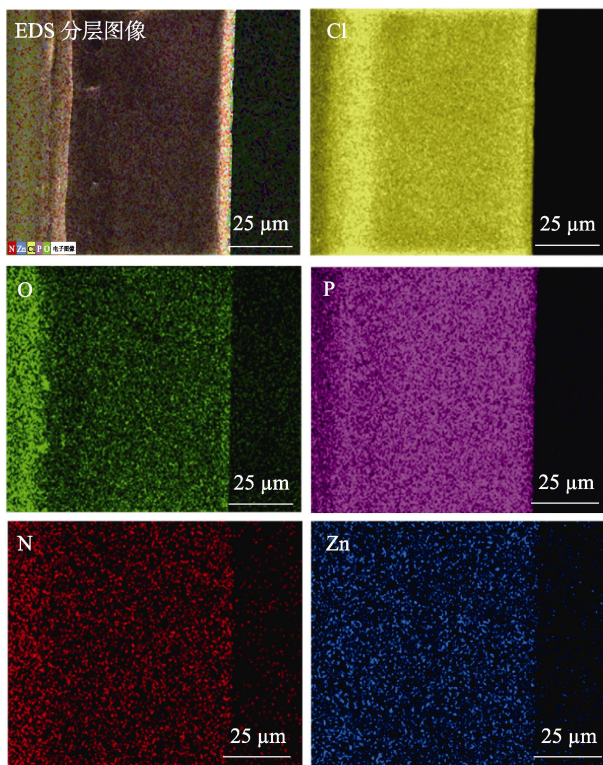


图 4 M-3 膜负载后断面的 EDS 谱图

Fig. 4 Cross-section EDS spectra of loaded M-3 membrane

2.2 FTIR 分析

对不同载体配比的基膜增强型 PIM 进行 FTIR 表征, 结果如图 5 所示。

图 5a 中谱线从下往上, 随膜内 OHA 质量分数由 0 增加至 39%, 在 3247、3055 和 1644 cm^{-1} 处出现的吸收峰强度逐渐增强。这些特征峰分别对应于 OHA 分子

中 N—H、O—H 和 C=O 键的伸缩振动峰^[24-26]。此外, 随着膜内 D2EHPA 质量分数由 39% 降至 0, 在 1236、1018 cm^{-1} 处对应于 P=O、P—O 键的伸缩振动峰强度也逐渐减小直至消失^[27-28]。这表明膜内成功嵌入载体且符合预设载体配比方案。但在图 5b 的 1600~400 cm^{-1} 谱图中, 可以发现, 当膜内 OHA 质量分数增至 32% 时, 691 cm^{-1} 处对应 PVC 中的 C—Cl 键的伸缩振动峰消失^[29-30], 说明随着 OHA 质量分数的增加与 PVC 进行了亲核取代反应, 所以, M-4、M-5 膜在 1562 cm^{-1} 处产生的新峰可能是随着 C—Cl 键消失形成的新的 C—O—N 键的伸缩振动峰。

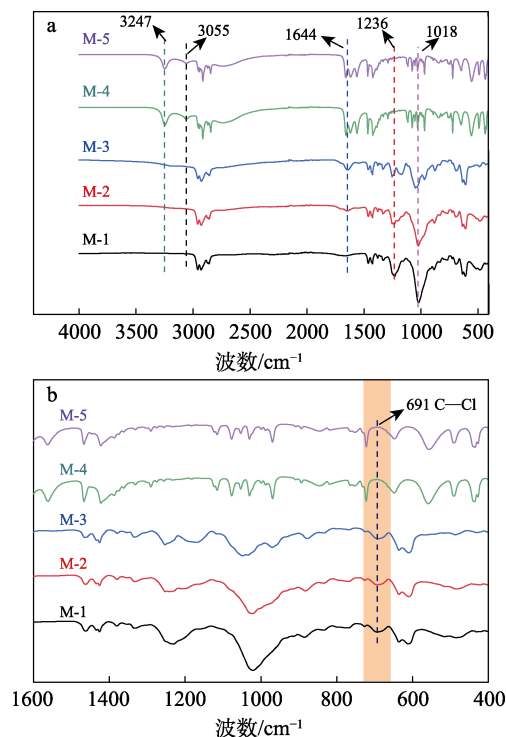


图 5 不同载体配比的基膜增强型 PIM 的 FTIR 谱图 (a) 及局部放大图 (b)

Fig. 5 FTIR spectra of matrix enhanced PIM with different carrier ratios (a) and partial enlarged detail (b)

2.3 XPS 分析

为进一步探究 C—Cl 键消失的原因, 对不同载体配比的基膜增强型 PIM 进行 XPS 分析, 结果如图 6 所示。可以看出, 当膜内 OHA 质量分数添加至 22% 时, 结合能 200 eV 附近的 Cl 2p 吸收峰也同样消失。结合 FTIR 表征结果, 说明载体 OHA 与基体聚合物 PVC 之间存在化学反应, 二者的反应属于亲核取代反应, 反应机理示意图如图 7 所示。OHA 分子失去 —OH 上的 H, 形成 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONHO}^-$, 然后 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONHO}^-$ 作为亲核试剂去进攻 PVC 上的 C—Cl 键, 从而使部分 OHA 分子更加牢固地固定在 PVC 链上。

2.4 基膜增强型 PIM 对 Zn^{2+} 回收效率分析

配制初始质量浓度为 (49.8±1.2) mg/L 的 ZnSO_4

溶液为料液，使用不同载体配比的基膜增强型 PIM 膜进行 10 h 提取实验，结果如图 8 所示。

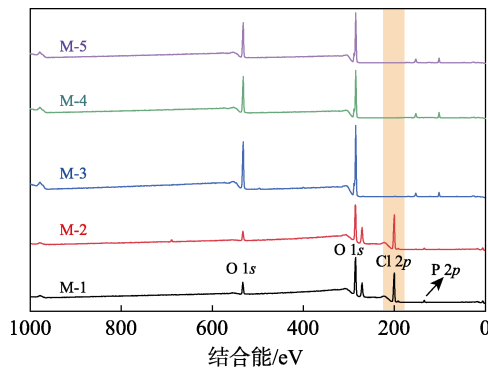


图 6 不同载体配比的基膜增强型 PIM 的 XPS 谱图
Fig. 6 XPS spectra of matrix enhanced PIM with different carrier ratios

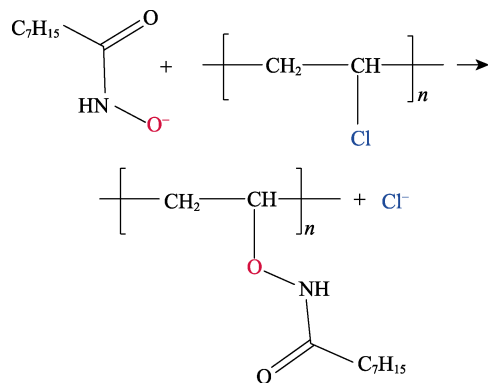
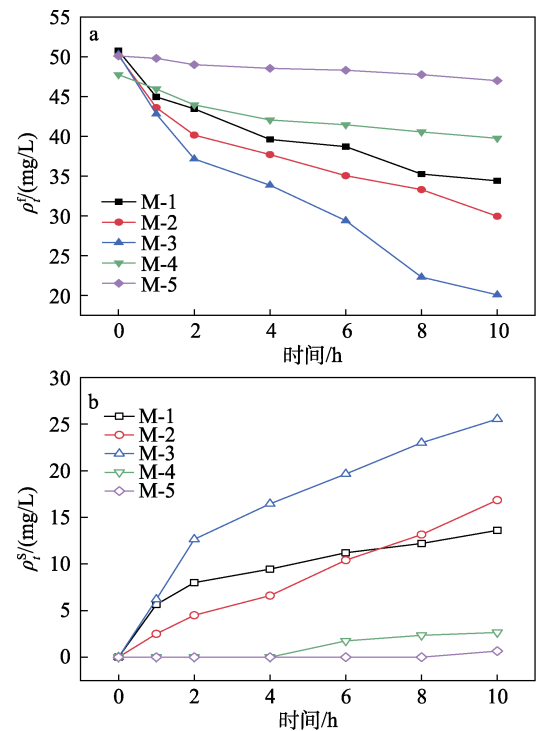


图 7 OHA 与 PVC 反应机理示意图
Fig. 7 Schematic diagram of reaction mechanism between OHA and PVC

由图 8 可见，采用 M-1 膜萃取 10 h 后，料液相中 Zn^{2+} 质量浓度为 34.30 mg/L，反萃相中 Zn^{2+} 质量浓度为 13.60 mg/L，对应萃取率和反萃率分别为 32.22% 和 26.80%。采用 M-2 膜萃取 10 h 后，料液相中 Zn^{2+} 质量浓度为 29.95 mg/L，反萃相中 Zn^{2+} 质量浓度为 16.85 mg/L，对应萃取率和反萃率分别为 40.28% 和 33.60%。通过包含固液两种载体的基膜增强型 PIM 对 Zn^{2+} 的传质略有提升。采用 M-3 膜传质 10 h 后，料液相和反萃相中 Zn^{2+} 的质量浓度分别为 20.07 和 25.55 mg/L，对应的萃取率、反萃率分别为 59.86% 和 51.10%。采用 M-4 膜萃取 10 h 后，料液相中 Zn^{2+} 质量浓度为 39.75 mg/L，反萃相中 Zn^{2+} 质量浓度为 2.65 mg/L，对应萃取率和反萃率分别为 16.75% 和 5.55%。随着 D2EHPA 质量分数的下降，固体载体 OHA 含量的增加，萃取仅发生在基膜增强型 PIM 界面处，难以进一步将 Zn^{2+} 向膜内递进，传质性能下降。采用 M-5 膜萃取 10 h 后，料液相中 Zn^{2+} 浓度未发生明显降低，萃取率仅为 6.19%，且反萃率仅为 1.30%。这是因为，膜中载体 OHA 以固态分布在膜内部，待萃取物质通过 OHA 在膜内扩散阻

力大，传质效率较低，反萃相回收金属离子困难。



a—料液相 Zn^{2+} 质量浓度随时间变化；b—反萃相 Zn^{2+} 质量浓度随时间变化；初始 Zn^{2+} 质量浓度为 (49.8 ± 1.2) mg/L

图 8 不同载体对比对基膜增强型 PIM 传质性能影响
Fig. 8 Effect of different carrier ratios on mass transfer performances of matrix enhanced PIM

同时，制备的基膜增强型 PIM 对 Zn^{2+} 具有较强的选择性，采用 M-3 膜在相同条件下对 Ni^{2+} （配制方法同上，仅将 $ZnSO_4$ 替换为 $NiSO_4$ ）的萃取结果如图 9 所示。可以看出，10 h 传质后料液相中 Ni^{2+} 质量浓度为 42.95 mg/L，而反萃相 Ni^{2+} 质量浓度为 7.33 mg/L，对应的萃取率和反萃率仅为 16.07% 和 14.31%，结果表明 M-3 膜对 Ni^{2+} 的回收效果较差。

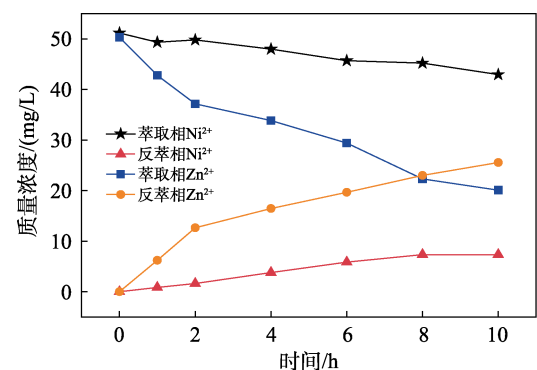


图 9 M-3 膜对 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 分离性能的对比
Fig. 9 Comparison of Ni^{2+} and Zn^{2+} separation performance by M-3 membrane

2.5 基膜增强型 PIM 稳定性测试

实验过程中，使用上述传质效果最佳载体配比基膜增强型 PIM（M-3 膜）与仅含 D2EHPA 的 PIM

(M-1 膜) 进行 5 个周期的运行实验, 测定其稳定性, 每个循环结束时, 更换料液与反萃相溶液, 结果如图 10 所示。

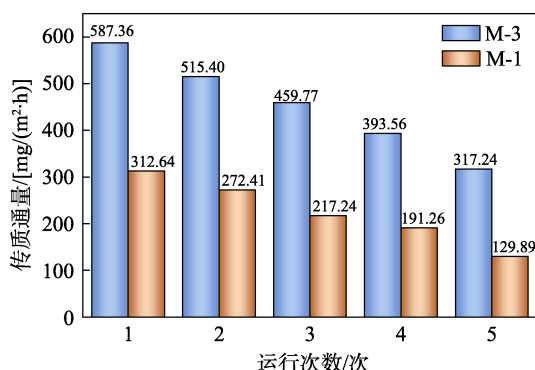


图 10 基膜增强型 PIM 稳定性测试

Fig. 10 Stability test of matrix enhanced PIM

由图 10 可以看出, M-3 膜初始传质通量为 587.36 mg/(m²·h), 约是 M-1 膜初始传质通量 [312.64 mg/(m²·h)] 的 2 倍。5 个周期结束后, 两种膜的传质通量都有所下降, 其原因: 一方面是在传质过程中膜内的液相存在损失, 导致载体总量减少; 另一方面是金属离子通过 PIM 传质过程中, 由于传质动力及扩散阻力等原因, 会有部分离子不能有效传质至膜的反萃界面而停留于膜孔道内, 导致载体活性位点占用后无法及时通过反萃更新, 从而导致传质通量有所下降。M-3 膜在第 5 个周期的传质通量 [317.24 mg/(m²·h)] 仍略大于 M-1 膜的初始传质通量, 而 M-1 膜的传质通量降至 129.89 mg/(m²·h)。在 5 个周期循环运行后, 基膜增强型 PIM 与仅包含液相萃取剂的 PIM 都存在传质通量衰减问题, 但基膜增强型 PIM 中 OHA 萃取占主导地位, D2EHPA 则是为了递进目标离子发挥辅助传质作用。M-3 膜比仅包含液相萃取剂的 M-1 膜具有更高的传质通量。

表 2 为本文制备基膜增强型 PIM 与其他 PIM 萃取 Zn²⁺效果的对比。

表 2 同类研究中最大传质通量的比较

Table 2 Comparison of maximum mass transfer fluxes in similar studies

膜组分	最大传质通量/ [μmol/(m ² ·s)]	参 考 文 献
55% PVC+45% D2EHPA	2.58	[31]
51% (CTA+NPOE)+49% Aliquat 336	2.43	[32]
CTA+calix[4]crown-6 derivatives+NPPE	1.95	[33]
PVC+3-benzyl-acetylacetone+dioctyl adipate	2.95	[34]
61% PVC+22% OHA+17% D2EHPA	2.50	本文

注: 组分中的百分数均为质量分数。三硝酸纤维素 (CTA), 邻硝基苯辛醚 (NPOE), 甲基三辛基氯化铵 (Aliquat 336), 杯 [4]冠-6 衍生物 (calix[4]crown-6 derivatives), 2-硝基苯基戊基醚 (NPPE), 3-苄基乙酰丙酮 (3-benzyl-acetylacetone), 己二酸二辛酯 (dioctyl adipate)。

由表 2 可以看出, 本工作制备的基膜增强型 PIM 载体含量较低, 且具有相似的最大传质通量。

3 结论

将吸附型载体 OHA 固定于基体聚合物 PVC 上与 D2EHPA 协同作用, 成功制备了一种基膜增强型 PIM。结果表明, OHA 的加入提高了 PIM 的传输效率, M-3 膜在 10 h Zn²⁺的传输过程中, 对 Zn²⁺的回收效果最好, 萃取率和反萃率分别为 59.86%和 51.10%。M-3 膜的初始传质通量约是仅含液相萃取剂 PIM 的 M-1 膜的 2 倍。5 个周期的长期运行, M-1 膜的传质通量从 312.64 mg/(m²·h)下降至 129.89 mg/(m²·h)。M-3 膜的传质通量从 587.36 mg/(m²·h)下降至 317.24 mg/(m²·h)。基膜增强型 PIM 保证运行稳定性的同时, 对 Zn²⁺的传输效率更高。

参考文献:

- [1] NGHIEM L D, MORNANE P, POTTER I D, *et al.* Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281(1): 7-41.
- [2] ALMEIDA M I G S, CATTRALL R W, KOLEV S D. Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415/416: 9-23.
- [3] ZULKEFELI N S W, WENG S K, HALIM N S A. Removal of heavy metals by polymer inclusion membranes[J]. *Current Pollution Reports*, 2018, 4(2): 84-92.
- [4] HOQUE B, ALMEIDA M I G S, CATTRALL R W, *et al.* Improving the extraction performance of polymer inclusion membranes by cross-linking their polymeric backbone[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 160: 104813.
- [5] BABA Y, KUBOTA F, GOTO M, *et al.* Separation of cobalt(II) from manganese(II) using a polymer inclusion membrane with *N*-[*N*, *N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG) as the extractant/carrier[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2016, 91(5): 1320-1326.
- [6] BACZYŃSKA M, SŁOMKA Ż, RZELEWSKA M, *et al.* Characterization of polymer inclusion membranes (PIM) containing phosphonium ionic liquids and their application for separation of Zn(II) from Fe(III)[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2018, 93(6): 1767-1777.
- [7] WANG D, HU J G, LI Y, *et al.* Evidence on the 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) facilitating copper(II) transport through polymer inclusion membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 501: 228-235.
- [8] SCINDIA Y M, PANDEY A K, REDDY A V R. Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 249: 143-152.
- [9] WITT K, RADZYMIŃSKA-LENARCIK E, KOSCIUSZKO A, *et al.* The influence of the morphology and mechanical properties of polymer inclusion membranes (PIMs) on zinc ion separation from aqueous solutions[J]. *Polymers*, 2018, 10(2): 134.

- [10] GHERASIM C V I, BOURCEANU G, OLARIU R I, *et al.* Removal of lead(II) from aqueous solutions by a polyvinyl-chloride inclusion membrane without added plasticizer[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 377(1/2): 167-174.
- [11] ZANTE G, BOLTOEVA M, MASMOUDI A, *et al.* Supported ionic liquid and polymer inclusion membranes for metal separation[J]. *Separation & Purification Reviews*, 2022, 51(1): 100-116.
- [12] HERCE-SESA B, L PEZ-L PEZ J A, PINTO J J, *et al.* Ionic liquid based solvent micro-extraction of Ag and Cd from saline and hyper-saline waters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 649-655.
- [13] REN X S, JIA Y, LU X L, *et al.* Preparation and characterization of PDMS-D2EHPA extraction gel membrane for metal ions extraction and stability enhancement[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 559: 159-169.
- [14] ZHAO Q K (赵乾琨), SONG L L (宋林林), LIU Q (刘乔), *et al.* Recovery of lincomycin by three-phases liquid membrane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(1): 52-57.
- [15] GUELL R, ANTICO E, KOLEV S D, *et al.* Development and characterization of polymer inclusion membranes for the separation and speciation of inorganic As species[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 383(1/2): 88-95.
- [16] AGUILAR J C, SANCHEZ-CASTELLANOS M, DE SAN MIGUEL E R, *et al.* Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 190(1): 107-118.
- [17] LIU L L, ZHU G P, HUANG Q L, *et al.* Efficient recovery of Au(III) through PVDF-based polymer inclusion membranes containing hydrophobic deep eutectic solvent[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 343: 117670.
- [18] RADZYMINSKA-LENARCIK E, PYSZKA I, URBANIAK W. New polymer inclusion membranes in the separation of palladium, zinc and nickel ions from aqueous solutions[J]. *Polymers*, 2021, 13(9): 1424.
- [19] SAF A O, ALPAYDIN S, COSKUN A, *et al.* Selective transport and removal of Cr(VI) through polymer inclusion membrane containing 5-(4-phenoxyphenyl)-6H-1,3,4-thiadiazin-2-amine as a carrier[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 377(1/2): 241-248.
- [20] MENG X R, LONG Y W, TIAN Y X, *et al.* Electro-membrane extraction of lithium with D2EHPA/TBP compound extractant[J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 202: 105615.
- [21] MAMAT N A, SEE H H. Simultaneous electromembrane extraction of cationic and anionic herbicides across hollow polymer inclusion membranes with a bubbleless electrode[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1504: 9-16.
- [22] KAYA A, ONAC C, ALPOGUZ H K. A novel electro-driven membrane for removal of chromium ions using polymer inclusion membrane under constant D. C. electric current[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 1-7.
- [23] LI Z Y, LIU Y, WANG B Y, *et al.* Insights into the facilitated transport mechanisms of Cr(VI) in ionic liquid-based polymer inclusion membrane-Electrodialysis (PIM-ED) process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125324.
- [24] SHI T H (石太宏), TANG B (汤兵). Synergistic extraction of Ga³⁺ form sulfuric acid medium with D2EHPA and C5-7 oximine acid[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni (中山大学学报: 自然科学版)*, 2001, (1): 108-111.
- [25] HE X J (何晓娟), CHENG D M (程德明), GONG Z G (宫中桂). Study on flotation behavior of zinc oxide minerals with the chelating collector-octyl hydroxamate[J]. *Guangdong Journal of Nonferrous Metals (广东有色金属学报)*, 1991, (1): 1-6.
- [26] LIU S, XIE L, LIU J, *et al.* Probing the interactions of hydroxamic acid and mineral surfaces: Molecular mechanism underlying the selective separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 123-132.
- [27] GAO H C (高宏成), WU J G (吴瑾光), CHEN D (陈滇), *et al.* The Fourier transform infrared spectra of rare earth-D2EHPA complexes [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths (中国稀土学报)*, 1986, (3): 71-73.
- [28] LIANG L (梁梁), BAO S X (包申旭), ZHANG Y M (张一敏), *et al.* Adsorption properties of vanadium on P204 impregnate resins[J]. *Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy (有色金属: 冶炼部分)*, 2015, (11): 21-25, 46.
- [29] JIN Q Q (靳俏俏). Study on transport of aniline and several cationic dyes by PVC/D2EHPA polymer inclusion membrane[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2017.
- [30] LING Y Y, MOHD SUAH F B. Extraction of malachite green from wastewater by using polymer inclusion membrane[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1): 785-794.
- [31] KOLEV S D, BABA Y, CATTRALL R W, *et al.* Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier[J]. *Talanta*, 2009, 78(3): 795-799.
- [32] SZCZEPAŃSKI P, GUO H, DZIESZKOWSKI K, *et al.* New reactive ionic liquids as carriers in polymer inclusion membranes for transport and separation of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) ions from chloride aqueous solutions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 638: 119674.
- [33] ULEWICZ M, LESINSKA U, BOCHENSKA M, *et al.* Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calix 4-crown-6 derivatives[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 54(3): 299-305.
- [34] WITT K, RADZYMINSKA-LENARCIK E, URBANIAK W. Selective transport of zinc ions through novel polymer inclusion membranes (PIMS) containing β -diketone derivatives as carrier reagents[J]. *Separation Science and Technology*, 2016, 51(15/16): 2620-2627.