

吡啶-氧杂二氮唑在钯离子萃取分离中的应用

张丽芬¹, 李书启^{*1}, 叶泽聪^{*2}, 梁宁³, 许奕超³, 刘志豪⁴

(1.天津天狮学院 食品工程学院, 天津 301700; 2.广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006;

3.泰灵佳科技(北京)有限公司, 北京 100020; 4.甘肃味美食品有限公司, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 高放废液中钯的萃取分离对贵金属钯资源的回收利用和核燃料循环中的玻璃固化过程都有重要意义, 其关键在于高效高选择性萃取体系的开发和设计。基于氮杂环配体高效配合钯离子的特性, 设计合成了一种具有吡啶-氧杂二氮唑结构的萃取剂 6,6'-((4-异丁氧基吡啶-2,6-二基)双(1,2,4-氧杂二氮唑-5,3-二基))双(4-异丁氧基吡啶甲腈)(T2), 用于酸性条件下钯离子的选择性萃取。以间硝基三氟甲苯为稀释剂且在 1 mol/L 2-溴己酸存在下, 配体 T2 对钯离子体现出较好的萃取能力。萃取动力学表明 2 h 即可萃取 68% 的钯进入有机相。该体系适用酸度广泛, 在 0.2~4 mol/L 硝酸条件下均对钯展现出定量萃取, 表明其优异的酸稳定性。此外, 在多种阳离子共存条件下, 该体系能高选择性地分离萃取出钯离子, 表明其良好的实际应用潜力。研究不仅提供了一类高效的钯萃取剂, 更为其它新型钯萃取剂和萃取体系的开发提供了重要参考。

关键词: 钯分离; 氮杂环; 高放废液; 溶剂萃取; 配体

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)06-0071-06

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0056

Synthesis of Pyridine-oxadiazole Ligand and Its Application in Palladium Ion Extraction and Separation ZHANG Li-fen¹, LI Shu-qi^{*1}, YE Ze-cong^{*2}, LIANG Ning³, XU Yi-chao³, LIU Zhi-hao⁴ (1. School of Food Engineering, Tianjin Tianshi College, Tianjin 301700, China; 2. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Teling Technology (Beijing) Limited Company, Beijing 100020, China; 4. Gansu Weimei Food Limited Company, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The extraction and separation of palladium from high-level liquid waste is of great significance to the recovery and utilization of precious metal palladium resources and the glass solidification process in the nuclear fuel cycle. The key lies in the development and design of efficient and highly selective extraction system. Based on the characteristics of efficient complexation of palladium ions with nitrogen heterocyclic ligands, an extractant 6,6'-((4-isobutoxypyridine-2,6-diyl) bis(1,2,4-oxadiazole-5,3-diyl)) bis(4-isobutoxypicolonitrile) (T2) with pyridine-oxadiazole structure was designed and synthesized for the selective extraction of palladium ions under acidic conditions. With 3-nitrobenzotrifluoride as the diluent and in the presence of 1 mol/L 2-bromhexanoic acid, ligand T2 has a good extraction ability for palladium ion. The extraction kinetics showed that 68% of palladium could be extracted into the organic phase within 2 h. The system is applicable to a wide range of acidity, and almost shows quantitative extraction of palladium under the condition of 0.2~4 mol/L nitric acid, indicating its excellent acid stability. In addition, under the condition of coexistence of multiple cations, the system can selectively separate and extract palladium ions, indicating its good practical application potential. This work not only provides a kind of efficient palladium extractants, but also provides an important reference for the development of other new palladium extractants and extraction systems.

Key words: palladium separation; nitrogen heterocycle; high level liquid waste; solvent extraction; ligand

金属钯作为一种贵金属, 具有耐腐蚀、耐高温以及强延展性等特点, 因此在医疗器械、制药工程、燃料电池、珠宝及汽车催化转化器等领域都有

着广泛的应用^[1-4]。而另一方面, 二价钯离子(Pd²⁺)具有与某些蛋白质、维生素以及 DNA 配位的倾向, 从而破坏一些细胞结构^[5]。人们除了会

收稿日期: 2024-01-24; 网络首发日期: 2024-05-08

基金项目: 国家自然科学基金委员会青年科学基金项目(NSFC22205040)。

作者简介: 张丽芬(1977-), 女, 河北张家口人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为化学分析检测。

通讯作者: 李书启, E-mail: lishuqibrez@163.com; 叶泽聪, E-mail: yezecong@gdut.edu.cn。

引用本文: 张丽芬, 李书启, 叶泽聪, 等. 吡啶-氧杂二氮唑在钯离子萃取分离中的应用[J]. 化学试剂, 2024, 46(6): 71-76。

受到某些被微量钡离子污染的药物和医药产品的影 响外,还会受到被手机辐射、珠宝、汽车排放物 等的催化转化的钡离子威胁。并且含有 Pd^{2+} 的 废弃物极易污染生物和环境,导致潜在的危害,对 人类健康构成威胁^[6,7]。乏燃料后处理过程产生 的高放废液含有大量钡,从高放废液中回收钡不 仅可以极大地缓解我国钡资源短缺问题,也可以 避免核废液玻璃化过程中形成独立相,从而降低 放射性污染物泄露风险。

在过去几十年中,各种技术已被用于从放射 性溶液中回收裂变产生的 Pd^{2+} ^[8-11]。其中,液-液 萃取法由于其效率高、成本低、易于操作等优点, 成为了高放废液后处理中唯一工业化的金属离子 分离方法。从其它共存金属离子中分离钡需要 使用能够承受长时间暴露于辐射和极高酸度溶 液的萃取剂^[12,13]。因此,设计结构稳定的萃取 剂是从高放废物中回收 Pd^{2+} 的另一个挑战。此 外,在这种高酸性条件下, Pd^{2+} 对于其它金属离 子的选择性也是一大难题。到目前为止,很少 有萃取剂能够同时满足所有这些要求。开发一 种高效且能选择性分离 Pd^{2+} 的溶剂萃取体系显 得至关重要。

据软硬酸碱理论,钡属于软酸,更偏向于和 氮/硫等软碱配体配合。其中,氮配体更加环 保^[14,15],完全焚烧后不产生二次污染和固体残 留,因此相较于含硫配体^[16,17] 受到更为广泛的关 注。本文利用氮杂环配体高效高选择性配合 Pd^{2+} 的特性,设计并合成了一种吡啶-氧杂二氮唑 配体用于酸性条件下钡离子的选择性萃取分离。 主要报道该类萃取剂的合成方法,以及其在不同 酸度、浓度、多种竞争离子存在等条件下对钡离 子的溶剂萃取性能。通过氮原子的引入,增强了与 钡离子的配位能力,使钡离子的萃取分离获得了 理想的效果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Avance III HD 400 MHz 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司);OPTON-31055 TSQ Endura 型超高 效液相色谱串联三重四极杆质谱联用仪(美国 Thermo Fisher 公司);5110 型等离子体发射光谱 仪(美国 Agilent 公司)。

4-氧代-1,4-二氢-2,6-吡啶二甲酸($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_5$)、

三氟乙酸酐($\text{C}_4\text{F}_6\text{O}_3$, TFAA)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、氨 水(NH_4OH)、N,N-二甲基甲酰胺($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)、 N,N-二异丙基乙胺($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$, DIEA)(上海毕得医 药科技有限公 司);甲 醇(CH_3OH)、乙 醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、硫酸(H_2SO_4)、溴 代异丁烷($\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$)、碳酸钾(K_2CO_3)、氢氧化钠 (NaOH)、四氢呋喃($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)(上海阿拉丁生化科 技股份有限公司);草酰氯($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$)、四丁基氟 化铵($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{FN}$)(萨恩化学技术(上海)有限公 司)。所用药品及试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

目标化合物的合成路线如图 1 所示,其中 4- 羟基-2,6-吡啶二甲酸(1)、2,6-吡啶二甲酸-4-羟 基-2,6-二甲酯(2)、2,6-吡啶二甲酸-4-(2-甲基丙 氧基)-2,6-二甲酯(3)、4-(2-甲基丙氧基)-2,6-吡 啶二甲酸(4)为已知化合物,新化合物的合成步 骤及表征如下。

1.2.1 4-异丁氧基吡啶-2,6-二甲酰胺(5)的 合成

向含有 1.6 g (6.00 mmol) 化合物 3 的 50 mL 甲醇溶液中滴加 12.0 mL (28% 在水中, 0.12 mol) NH_4OH , 所得混合物在室温下剧烈搅拌 24 h。将 形成的白色沉淀过滤并用冷却水洗涤,并在真空 下干燥,得到 1.18 g 83% 白色固体化合物 5。¹H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz), δ : 8.82 (s, 2H); 7.68 (s, 2H); 7.64 (s, 2H); 3.97 (d, 2H, $J = 6.4$ Hz); 2.06 (m, 1H); 1.00 (d, 6H, $J = 6.8$ Hz)。

1.2.2 2,6-二氰基-4-异丁氧基吡啶(6)的合成

在氮气气氛下,向含有 680 mg (2.9 mmol) 化 合物 5 的 100 mL 无水二氯甲烷(DCM)悬浮液中 加入 1.02 g (12.9 mmol) 吡啶,并缓慢加入 1.45 g (6.89 mmol) 三氟乙酸酐。在室温下搅拌所得混 合物 18 h 后,加入 75 mL 水。收集有机相,用 50 mL DCM 萃取水相。合并的有机相用无水 Na_2SO_4 干燥,减压浓缩。残余物通过硅胶快速色 谱(DCM 作为洗脱剂)纯化,得到 480 mg 84% 白 色油状的化合物 6。¹H NMR ($\text{Chloroform}-d$, 400 MHz), δ : 7.37 (s, 2H); 3.88 (d, 2H, $J = 6.4$ Hz); 2.16 (m, 1H); 1.06 (d, 6H, $J = 6.8$ Hz)。¹³C NMR ($\text{Chloroform}-d$, 100 MHz), δ : 166.43, 136.17, 118.09, 115.63, 76.06, 27.90, 18.89。ESI-MS, 实测值(计算值), m/z : 202.097 4 (202.097 5) [$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} + \text{H}$]⁺。

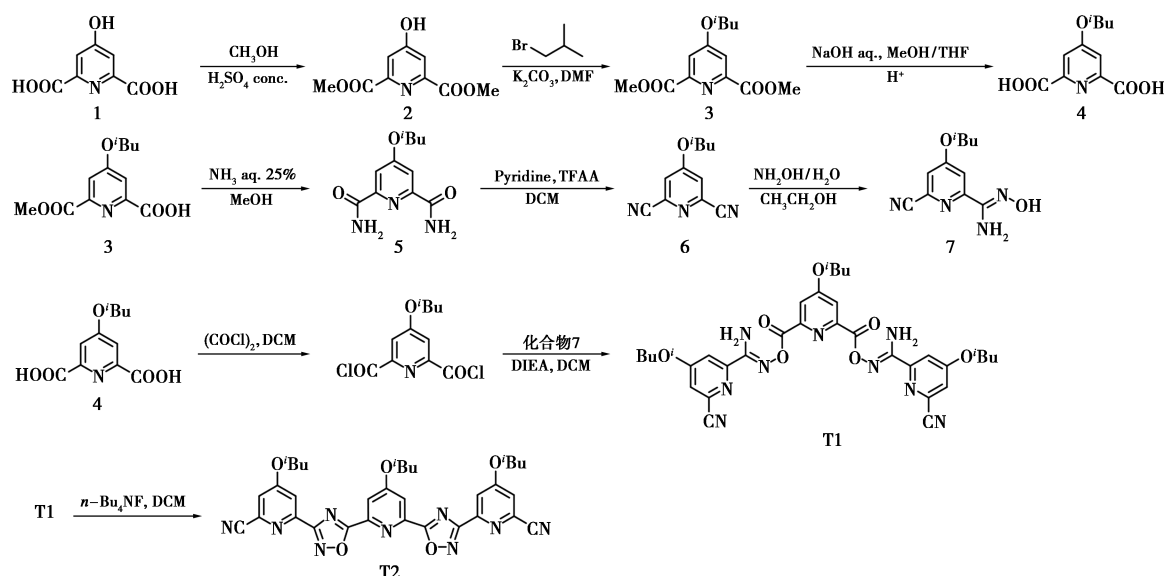


图 1 分子结构式以及合成路线图

Fig.1 Molecular structures and synthetic route

1.2.3 2-氨基肟-6-氰基-4-异丁氧基吡啶(7)的合成

向含有 201 mg (1.0 mmol) 化合物 6 的乙醇溶液中加入 66 mg (1.0 mmol) 质量分数为 50% 的羟胺水溶液。在室温下搅拌该溶液 24 h, 溶剂在真空下蒸发。将产物在硅胶 ($V(\text{DCM}) : V(\text{MeOH}) = 95 : 5$) 上纯化, 得到 159 mg 68% 无色固体化合物 7。 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz), δ : 10.12 (s, 1H); 7.75 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz); 7.55 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz); 5.87 (s, 2H); 3.94 (d, 2H, $J = 6.6$ Hz); 2.13 ~ 1.98 (m, 1H); 0.98 (d, 6H, $J = 6.8$ Hz)。 ^{13}C NMR ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz), δ : 170.38, 157.93, 153.96, 137.64, 121.90, 121.82, 112.95, 79.86, 32.60, 23.73。ESI-HRMS, 实测值(计算值), m/z : 235.118 6 (235.119 0) [$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}$] $^+$ 。

1.2.4 (2Z, 2'Z)-N', N''-((4-异丁氧基吡啶-2,6-二羰基)双(氧))双(6-氰基-4-异丁氧基吡啶甲酰亚胺)(T1)的合成

向含有 172 mg (0.72 mmol) 化合物 4 的无水 DCM 溶液中加入 274 mg (2.16 mmol) 草酰氯并搅拌 1 h。将含有 337 mg (1.44 mmol) 化合物 7 和 280 mg (2.16 mmol) 二异丙基乙胺的无水 DCM 溶液加入上述草酰氯无水 DCM 溶液中, 将所得溶液搅拌 5 h 后, 在真空下除去溶剂。残余物溶解在 DCM 中, 在剧烈搅拌下加入大量甲醇后, 产生大量白色固体。通过过滤收集 444 mg 92% 白色固体, 并表征为目标化合物 T1。 ^1H NMR

(Chloroform- d , 400 MHz), δ : 7.92 (s, 2H); 7.91 (s, 2H); 7.31 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz); 6.56 (s, 4H); 3.98 (d, 2H, $J = 6.4$ Hz); 3.92 (d, 4H, $J = 6.4$ Hz); 2.16 (m, 3H); 1.10 (d, 6H, $J = 6.8$ Hz); 1.05 (d, 12H, $J = 6.8$ Hz)。ESI-HRMS, 实测值(计算值), m/z : 672.288 8 (672.288 9) [$\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{N}_9\text{O}_7 + \text{H}$] $^+$ 。

1.2.5 化合物 T2 的合成

向含有 350 mg (0.52 mmol) 化合物 T1 的 30 mL DCM 中加入含有 30.5 mg (0.12 mmol) 四丁基氟化铵的 THF 溶液。将所得溶液搅拌 24 h 后, 在真空下除去溶剂。将残余物溶解在 DCM 中, 在剧烈搅拌下加入大量甲醇后形成大量白色固体。通过过滤收集 320 mg 97% 白色固体, 并表征为目标化合物 T2。 ^1H NMR (Chloroform- d , 400 MHz), δ : 8.13 (s, 2H); 8.03 ~ 7.96 (m, 2H); 7.41 ~ 7.33 (m, 2H); 4.05 (d, 2H, $J = 6.4$ Hz); 3.96 (d, 4H, $J = 6.4$ Hz); 2.21 (m, 3H); 1.12 (d, 6H, $J = 6.9$ Hz); 1.09 (d, 12H, $J = 6.6$ Hz)。 ^{13}C NMR (Chloroform- d , 100 MHz), δ : 174.60, 167.99, 167.46, 166.68, 148.90, 145.37, 135.53, 117.90, 116.51, 114.22, 112.57, 75.69, 28.05, 19.02。ESI-HRMS, 实测值(计算值), m/z : 653.294 4 (653.294 3) [$\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_9\text{O}_5 + \text{NH}_4$] $^+$ 。

2 结果与讨论

2.1 萃取动力学研究

为了探究萃取动力学, 本文研究了不同萃取

时间对体系 Pd^{2+} 萃取结果的影响(图 2)。将一定量的萃取剂和 2-溴己酸溶解于间硝基三氟甲苯中,制得含 3 mmol/L 萃取剂和 1 mol/L 2-溴己酸的有机相。而间硝基三氟甲苯的选择主要是因为其沸点高、难挥发,对有机配体和萃合物都有良好的溶解性。2-溴己酸作为溶剂萃取领域中常用的相改性剂,可以增加萃合物的亲脂性,并已广泛应用于高放废液中金属离子分离领域。

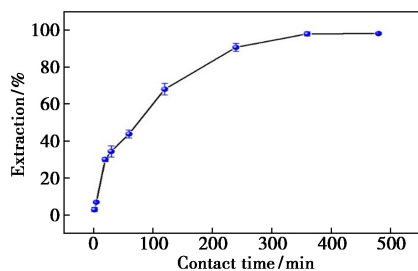


图 2 化合物 T2 在不同萃取时间对 Pd^{2+} 的萃取分配比

Fig.2 Distribution ratios of compound T2 for Pd^{2+} extraction at different contact time

水相为含有一定金属离子浓度的 HNO_3 溶液。取有机相和水相各 3 mL,装入离心管中 25 °C 充分振荡,在不同时间离心分相后取 200 mL 水相用于检测 Pd^{2+} 的剩余浓度,同时取出 200 mL 有机相,保证过程中相比始终为 1:1。实验平行 2 组。

从图 2 中可以看出,在起始阶段, Pd^{2+} 迅速被萃取进入有机相,在 120 min 时可萃取 68%,约在 360 min 时候达到平衡,萃取率达到 98%,基本实现定量萃取。但是整个萃取过程偏慢,这可能是由于稀释剂间硝基三氟甲苯粘度大,两相混合接触慢,并且配体 3 个主要氮杂环间以单键连接,萃取金属时需先将 3 个配位原子旋转至同一平面,因此需要克服较高的能垒从而对金属的结合能力相对较弱。该问题在今后研究中有望通过添加适量的低粘度稀释剂,如二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷得以优化解决。

2.2 水相酸度对其萃取的影响

由于真实含 Pd^{2+} 废水通常具有较高的酸性,因此硝酸浓度对 Pd^{2+} 萃取的影响是评价萃取剂性能的最重要因素之一。高放废液中硝酸浓度主要小于等于 4 mol/L,因此本文主要研究水相硝酸浓度为 0.2~4 mol/L 时体系对钯离子的萃取性能。其中,水相中 Pd^{2+} 的初始浓度为 0.1 mol/L。

取有机相和水相各 0.5 mL,装入离心管中 25 °C 剧烈振荡 8 h 以上,离心后取 200 mL 水相用于检测 Pd^{2+} 剩余浓度,实验平行 2 组。从图 3 可以看出,在整个酸度范围内,体系对 Pd^{2+} 均展现出优异的萃取能力,几乎都实现了定量萃取。随着酸度提高,萃取性能没有明显下降,证明配体具有良好的耐酸性和实际应用潜力。

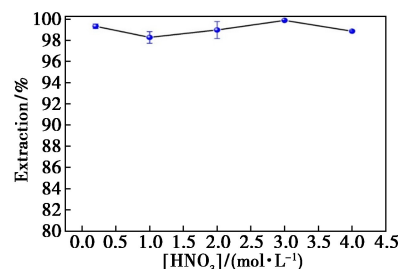
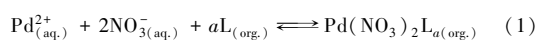


图 3 水相不同硝酸浓度对 Pd^{2+} 萃取的影响

Fig.3 Influence of nitric acid concentration in water on the extraction efficiency towards Pd^{2+}

2.3 萃取过程中的化学计量

由于配体 T2 属于中性配合萃取剂,其对 Pd^{2+} 的萃取遵循中性配合反应,可用式(1)表述。



式中,L 为配体 T2; a 为萃取 1 个钯离子时参与的配体数量;下标(org.)和(aq.)分别为有机相和水相。

在给定的实验条件下,式(1)的表观萃取平衡常数 K_{ex} 可定义为:

$$K_{\text{ex}} = [\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}_a]_{(\text{org.})} / ([\text{Pd}^{2+}]_{(\text{aq.})} [\text{NO}_3^{-}]_{(\text{aq.})}^2 [\text{L}]_{(\text{org.})}^a) \quad (2)$$

同时,分配比 D_{Pd} 可以表示为:

$$D_{\text{Pd}} = [\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}_a]_{(\text{org.})} / [\text{Pd}^{2+}]_{(\text{aq.})} \quad (3)$$

在式(2)中引入式(3),重新排列得到对数方程:

$$\log D_{\text{Pd}} = \log K_{\text{ex}} + 2\log [\text{NO}_3^{-}]_{(\text{aq.})} + a\log [\text{L}]_{(\text{org.})} \quad (4)$$

在式(4)中配体的平衡浓度近似等于其初始浓度。 a 的值可以从 $\log D_{\text{Pd}}$ 与 $\log [\text{L}]_{(\text{org.})}$ 的线性

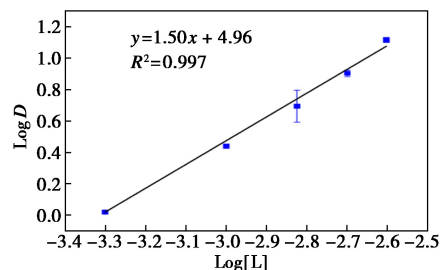


图 4 萃取剂浓度对萃取效果的影响

Fig.4 Effect of extractant concentration on extraction effect

回归图中确定。配体浓度对 Pd^{2+} 在 3.0 mol/L HNO_3 溶液中萃取的影响如图 4 所示。通过线性拟合得到一条斜率接近 1.50 的直线,表明萃取过程可能存在 L/Pd 的 1/1 和 1/2 两种配合比例的萃合物。

2.4 理论计算

使用 Gaussian 16 软件,以 B3LYP 为泛函和 6-31g(d,p) 基组优化了配体分子 T2 的基态结构。同时,获得了单/三线态能级以及前线分子轨道分布,结果如图 5a 所示。配体分子 T2 的优化结构呈现“镊子”型,大量的氮原子和氧原子朝向骨架内部,有利于对钯离子的螯合作用。

此外通过含时密度泛函方法(TD-DFT)计算了配体分子 T2 的单线态能级,三线态能级与自旋轨道耦合 SOC,由图 5b 可以看出,配体分子 T2 具有简并的三线态能级,这有利于实现多通道的自旋转换过程。

以上理论计算结果可以预测分子 T2 与钯离子形成配合物的稳定性和结构,为设计高效的萃取剂提供指导。

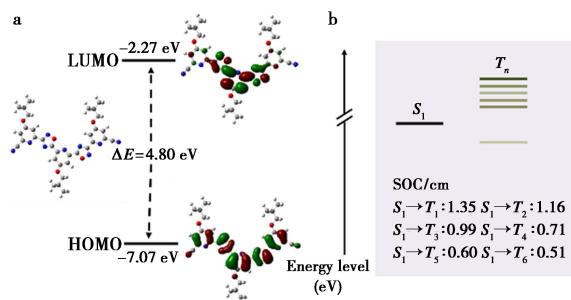


图 5 (a)利用 B3LYP/6-31g(d,p) 基组计算得到的配体 T2 的基态优化结构与 HOMO-LUMO 轨道分布;
(b)TD-DFT 计算的配体 T2 能级图

Fig.5 (a)Ground state optimization structure and HOMO-LUMO orbital distribution of ligand T2 calculated by B3LYP/6-31g (d,p) basis set;(b)ligand T2 energy level diagrams calculated by TD-DFT

2.5 萃取选择性

高放废液中含有超过 40 种金属离子,用于高放废液金属离子分离的萃取剂需体现出优异的选择性。因此,为研究配体 T2 的选择性萃取能力,以含 3 mmol/L 萃取剂和 1 mol/L 2-溴己酸为有机相,以及含 17 种金属离子的 3 mol/L HNO_3 溶液为模拟高放废液水相,取有机相和水相各 1 mL,装入离心管中 25 °C 剧烈振荡 8 h 以上,离心后取 500 mL 水相用于检测 Pd^{2+} 剩余浓度。实验平行 2

组。结果如图 6 所示,体系对 Pd^{2+} 离子的吸附率达到了 98.5%,表现出优秀的吸附能力。其他离子仅被少量萃取: Rb (11.2%), Gd (7.4%), Eu (8.2%), Yb (7.5%), Sm (8.0%), Nd (7.5%), Re (8.4%)。

以上结果表明这种吸附剂对 Pd^{2+} 有卓越的选择性,进一步证明其具有良好的实际应用潜力。这种优异的萃取选择性主要是由于氮原子这类软碱配体与 Pd^{2+} 这类软酸离子具有很强的选择性结合能力。

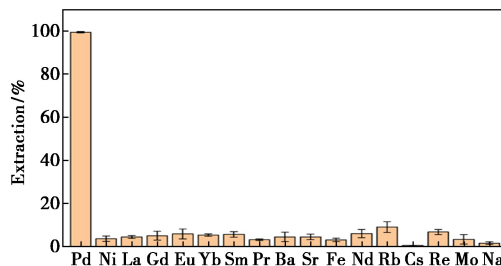


图 6 模拟高放废液中配体 T2 对不同金属离子的萃取性能

Fig.6 Extraction performances of ligand T2 for different metal ions co-existing in simulated high-level liquid waste

3 结论

本文基于氮杂环配体高效配合 Pd^{2+} 的特性,设计合成了一种吡啶-氧杂二氮唑配体 T2,用于从高浓度硝酸溶液中萃取 Pd^{2+} 。配体 T2 对 Pd^{2+} 表现出较好的萃取能力,2 h 即可萃取 68% 的 Pd^{2+} 进入有机相。并且这种配体也表现出优异的酸稳定性以及高选择性,在高放废液中分离回收 Pd^{2+} 方面具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] AWUAL M R, HASAN M M, ZNAD H. Organic-inorganic based nano-conjugate adsorbent for selective palladium (II) detection, separation and recovery [J]. *Chem. Eng. J.*, 2015, **259**: 611-619.
- [2] GIL-NEGRETE J M, SESTELO J P, SARANDESES L A. Synthesis of bench-stable solid triorganoindium reagents and reactivity in palladium-catalyzed cross-coupling reactions [J]. *Chem. Commun.*, 2018, **54**: 1 453-1 456.
- [3] 邹肖, 张宁琪, 王宝军, 等. 一种三重对称疏杂扭曲多环芳烃的合成 [J]. *化学试剂*, 2024, **46**(3): 112-117.
- [4] ZHAO Y, LI X, SCHECHTER J M, et al. Revisiting the oxidation peak in the cathodic scan of the cyclic voltam-

- mogram of alcohol oxidation on noble metal electrodes [J]. *RSC Adv.*, 2016, **6**:5 384-5 390.
- [5] VELMURUGAN M, THIRUMALRAJ B, CHEN S M, et al. Development of electrochemical sensor for the determination of palladium ions (Pd^{2+}) using flexible screen printed un-modified carbon electrode [J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2017, **485**: 123-128.
- [6] CIESZYNSKA A, WISNIEWSKI M. Selective extraction of palladium (II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2011, **80**: 385-389.
- [7] YAMADA M, GANDHI M R, KUNDA U M R, et al. Recovery of Pd (II) from leach solutions of automotive catalysts by solvent extraction with new thiophosphate extractants [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, **191**: 105 221.
- [8] FORD P, SANTOS E, FERRAO P, et al. Economics of end-of-life materials recovery: A study of small appliances and computer devices in portugal [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**: 4 854-4 862.
- [9] KANCHARLA S, SASAKI K. Acid tolerant covalently functionalized graphene oxide for the selective extraction of Pd from high-level radioactive liquid wastes [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**: 4 561-4 573.
- [10] 于洋, 陈小雅, 丁夕格, 等. 基于高密度低共熔溶剂的分散液液微萃取 [J]. 化学试剂, 2023, **45** (11): 111-116.
- [11] ZHAO H J, GE M L, YAN Y, et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry as a reference method to evaluate serum calcium measurement bias and the commutability of processed materials during routine measurements [J]. *Chin. Med. J. (Eng.)*, 2018, **131**: 1 584-1 590.
- [12] KONSHINA D N, BURYLIN M Y, ANASHKIN R, et al. Solid-phase extraction with injection of modified silica gel slurries into ETAAS for determination of Cu (II), Hg (II), Pd (II) [J]. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2018, **16**: 2 885-2 894.
- [13] WOO H K, KIM H, JEON S, et al. One-step chemical treatment to design an ideal nanospacer structure for a highly sensitive and transparent pressure sensor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**: 5 059-5 066.
- [14] RAJU B, KUMAR J R, LEE J Y, et al. Separation of platinum and rhodium from chloride solutions containing aluminum, magnesium and iron using solvent extraction and precipitation methods [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2012, **227/228**: 142-147.
- [15] ZHUANG W Q, FITTS J P, AJO-FRANKLIN C M, et al. Recovery of critical metals using biometallurgy [J]. *Curr. Opin. Biotech.*, 2015, **33**: 327-335.
- [16] NGUYEN T H, SONU C H, LEE M S. Separation of Pt (IV), Pd (II), Rh (III) and Ir (IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, **164**: 71-77.
- [17] TRUONG H T, LEE M S. Separation of Pd (II) and Pt (IV) from hydrochloric acid solutions by solvent extraction with Cyanex 301 and LIX 63 [J]. *Miner. Eng.*, 2018, **115**: 13-20.