

基于相转移过程的贵金属萃取技术

刘 卉, 杨 军*

(中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室 能源转化与环境净化材料课题组, 北京 100190)

摘 要: 作者近期发展了一种具有普适性的相转移萃取技术, 用于将各种过渡金属离子快速地从水相转移入非极性有机相, 这种普适性方法使用乙醇作为辅助溶剂, 具体包括将作为相转移试剂的十二胺溶解在乙醇中, 然后和金属离子的水溶液混合搅拌, 之后加入甲苯、己烷等非极性有机溶剂萃取相转移试剂与金属离子形成的配合物。本文对这种方法进行了综述并对其后续的一些发展进行预期和评估。

关键词: 相转移; 萃取; 过渡金属; 乙醇; 十二胺; 配合物

中图分类号: O658.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0137-08

Phase Transfer-Based Extraction of Noble Metals

LIU Hui, YANG Jun*

(Group of Materials for Energy Conversion and Environmental Remediation, State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: A general protocol to transfer metal ions from an aqueous solution to a nonpolar organic medium was developed recently, which involves mixing the aqueous solution of metal ions with an ethanolic solution of dodecylamine (DDA), and extracting the coordinating compounds formed between the metal ions and DDA into nonpolar organic medium, for example, toluene and hexane. The recent advances of this strategy was reviewed and an expectation/evaluation for its future directions was made.

Key words: phase transfer; extraction; transitional metals; ethanol; dodecylamine; coordinating compounds

分析化学领域和环境研究领域, 金属离子萃取可以追溯到百年以前并且至今仍在发展^[1-12], 例如使用 8-巯基喹啉盐酸盐(8-mercaptoquinoline)做相转移试剂从水相中萃取镍离子^[13]和使用丹酰胺(dansylamide)做相转移试剂从水中向二氯甲烷中萃取铅离子等^[14]。这些方法需要复杂的相转移试剂, 且大都具备特异性, 即只对特定的金属离子有效, 应用时要加以筛选, 使用时不是很方便。与之相比, 利用作者近年发展的一种普适性技术, 可以将各种过渡金属离子快速的从水相转移入非极性有机相^[15]。本文对这一方法进行了简要介绍, 并对其潜

在应用和后续发展做一些预期和评估, 希望通过这个简要的综述能够使这个方法引起读者关注并将其推广应用到贵金属萃取分离过程。

相转移这一术语的引入的是由于 Brust 等人的工作, 他们发展了一个被称作 Brust-Schiffrin 方法的相转移萃取技术最早应用于制备硫醇分子保护的 Au(Au)纳米颗粒的方法^[16-17]。该方法是一个两步法, 开始时用四辛基溴化铵(tetraoctylammonium bromide, TOAB)做相转移试剂, 将其溶解在甲苯中, 与溶有 AuCl_4^- 的水溶液混合, 将以 AuCl_4^- 形式存在的 Au(III)离子萃取入非极性有机相(甲苯)中。TOAB

收稿日期: 2014-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(21173226, 21376247)

第一作者: 刘 卉, 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 复合纳米材料、贵金属相转移萃取。E-mail: liuhui@ipe.ac.cn

*通讯作者: 杨 军, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 能源转化、环境净化。E-mail: jyang@ipe.ac.cn

中的四辛基铵是带正电荷的离子,它可以通过静电吸引与带负电荷的 AuCl_4^- 结合,形成可溶于非极性有机溶剂的配合物。接下来,在转移后含有 Au(III) 离子的有机相中加入作为保护剂的硫醇和作为还原

剂的硼氢化钠(NaBH_4), Au(III) 离子被还原成原子,结晶成核最后形成直径约 2.5 nm 的硫醇保护的 Au 纳米颗粒。

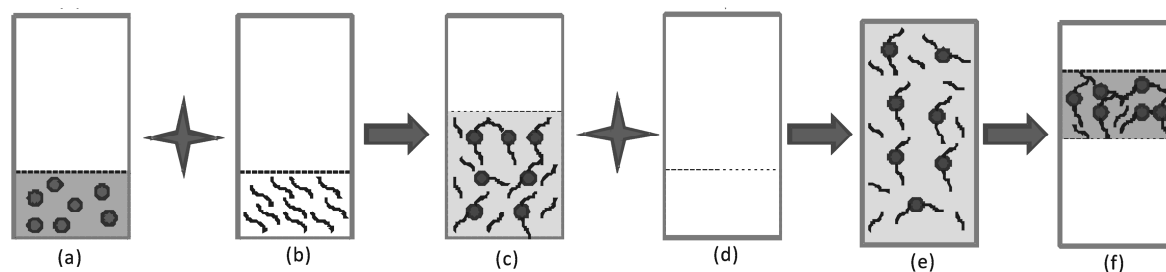


图 1 普适性金属离子相转移萃取技术示意图

[(a). 金属离子水溶液; (b). 十二胺的乙醇溶液; (c). 金属离子水溶液与十二胺乙醇溶液混合物; (d). 甲苯; (e). 金属离子水溶液、十二胺乙醇溶液与甲苯混合物; (f). 金属离子-十二胺配合物转移入甲苯相]

Fig.1 Schematic for the ethanol mediated phase-transfer of noble metal ions from aqueous solution to a hydrocarbon phase

[(a). aqueous metal salt solution; (b). ethanolic 1-dodecanethiol solution; (c). mixture of aqueous metal salt solution and ethanolic 1-dodecanethiol solution; (d). toluene; (e). mixture of toluene and ethanol-aqueous metal salt solution; (f). phase-transfer of noble metal ions to toluene]

1 普适性相转移萃取技术

普适性金属离子相转移萃取的操作过程如图 1 所示,这种普适性方法使用乙醇作辅助溶剂。和一般萃取过程中将萃取剂溶解在有机相,然后直接从水相中萃取金属离子不同,笔者发展的普适性技术是一个三步法,首先将作为相转移试剂的十二胺(dodecylamine, DDA)溶解在乙醇中,然后和金属离子的水溶液混合,依金属离子的种类不同,搅拌 3~30 min 不等(对于铁、钴、镍和铜等原子量较小的过渡金属离子,搅拌时间长些;而对于铂、钨、铑和金等贵金属离子,则搅拌时间较短即可),之后加入甲苯、己烷或二氯甲烷等非极性有机相,对混合后的两相搅拌 1 min 左右,分相后金属离子留在有机相,而乙醇由于更加亲水,绝大部分都留在水相。

将十二胺直接溶解在甲苯或其它非极性有机相中,然后和金属离子水溶液混合不能导致金属离子在两相间的转移,长时间搅拌后只会得到一种类似于牛奶状的混合物,分相后没有金属离子相转移的痕迹。然而当使用乙醇做助溶剂时,金属离子的相转移却可以快速的发生。图 2 是几种金属离子在乙醇辅助下转移入甲苯后的数码照片,照片显示,转移后水相的颜色完全消失,可以看出这种相转移萃取技术的直观效果。由于甲苯或其它非极性有机溶剂和水不能混溶,将十二胺溶解在有机相和金属离

子水溶液混合时,十二胺和金属离子即使在剧烈搅拌状态下也难以充分接触,不利于十二胺和金属离子的配合,导致金属离子的直接相转移萃取不能成功;而乙醇不仅可以和水完全混溶,它同时也是溶解十二胺的良好溶剂,当十二胺的乙醇溶液和金属离子的水溶液混合后,十二胺和金属离子可以充分接触,十二胺和金属离子快速配合,之后由于十二胺的非极性碳链向外伸展,使十二胺-金属离子的配合物很容易溶解在非极性的有机溶剂中,从而可以被后续加入的非极性有机溶剂快速萃取。

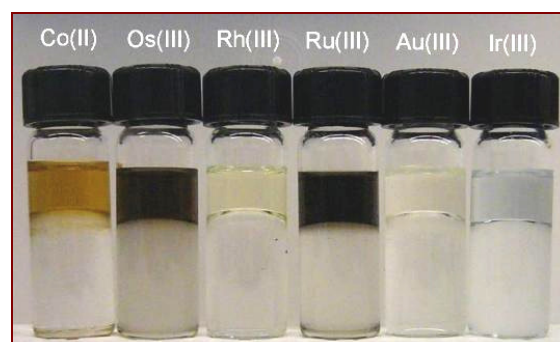


图 2 Co(II) 、 Os(III) 、 Rh(III) 、 Au(III) 和 Ir(III) 金属离子从水相转移到非极性有机相(甲苯)后的数码照片^[15]

Fig. 2 Photographs showing the successful phase-transfer of Co(II) , Os(III) , Rh(III) , Ru(III) , Au(III) and Ir(III) metal ions from the aqueous phase to a non-polar organic solvent (toluene)^[15]

这种乙醇辅助的相转移萃取技术的适用范围非常广泛, 可以适用于元素周期表中的大部分金属及一些稀土元素。相转移的效率(transfer efficiency, TE)和金属离子在两相分配比(distribution ratio, DR)可以用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)精确分析转移前后水相中金属离子的浓度进行计算。根据 ICP-AES 的测试结果, 一些金属离子转移效率和转移后在两相分配比列在表 1 中。

表 1 金属离子从水相至非极性有机相甲苯的相转移萃取效率^[15]

Tab.1 The phase transfer efficiency of metal ions from water to toluene^[15]

金属离子	C _B / (mg/L)	C _A / (mg/L)	相转移 效率/%	两相 分配比	相对标准 偏差/%
Mn(II)*	54.94	0.06	99.89	908.09	3.56
Fe(II)*	55.85	0.24	99.57	231.56	5.84
Fe(III)*	55.85	0.32	99.43	174.44	6.19
Co(II)	58.93	0.33	99.44	177.57	4.16
Ni(II)	58.69	0.12	99.80	499.00	7.24
Cu(II)	63.55	0.50	99.21	125.58	3.09
Zn(II)	65.39	1.67	97.44	38.06	4.28
Ru(III)	101.07	0.56	99.45	180.82	7.46
Rh(III)	102.91	1.88	98.17	53.64	3.58
Pd(II)	106.42	0.32	99.70	332.33	4.86
Ag(I)	107.87	0.17	99.84	624.00	0.52
Cd(II)*	112.41	3.20	97.15	34.09	6.59
In(II)	114.82	0.74	99.36	155.25	5.62
Sn(II)	118.71	5.44	95.42	20.83	8.47
Os(III)	190.20	1.86	99.02	101.04	8.97
Ir(III)	192.22	2.40	98.75	79.00	4.56
Ir(IV)	192.22	1.98	98.97	96.09	4.32
Pt(II)	195.08	1.58	99.19	122.46	4.93
Pt(IV)	195.08	1.36	99.30	141.86	2.46
Au(III)	196.97	2.24	98.86	86.72	0.65
Hg(II)	200.59	2.57	98.72	77.12	2.84
Pb(II)*	207.20	1.41	99.32	146.06	5.30

注: C_B 表示转移萃取前水相中金属离子浓度; C_A 表示转移萃取后水相金属离子浓度。

*: 金属离子和十二胺形成的配合物停留在两相界面处。

表 1 结果显示, 对所有的金属离子, 转移效率均在 95%以上, 大多数金属离子的转移效率可达到 98%或更高。应该注意, 这种计算的依据仅是转移

前后水相中金属离子的浓度, 有一定的不准确性, 对一些较轻的金属(例如 Mn、Fe)和一些重金属(如 Cd、Pb), 转移后很多金属离子富集在两相界面处, 不完全分散溶解在有机相。精确的效率测定应根据有机相中金属离子的浓度进行计算, 但目前缺乏直接测试有机相中金属离子浓度的 ICP-AES 技术, 需要经过一系列繁琐的程序从有机相中回收金属离子, 重新溶解在水相中进行测定, 对最后计算结果带来很大偏差。

2 普适性相转移萃取技术在纳米材料合成领域的应用

金属离子转移入有机相后, 就可以用一些常规的方法, 比如加入还原剂、基于种子生长法等在有有机相中制备各种纳米材料, 相转移过程用的试剂十二胺同时也是纳米材料很好的保护分子, 从而避免了使用外加的其它保护剂。在作者已经发表的工作中, 单一金属、合金和具有核壳结构的双金属、半导体纳米材料等均已经基于这种普适性相转移技术进行制备。可以用制备贵金属材料的例子来说明如何将这种相转移萃取技术拓展到纳米材料的制备: 将 50 mL 贵金属离子的水溶液(1 mmol/L)与含有 1 mL 十二胺的 50 mL 乙醇混合, 剧烈搅拌 3 min, 然后向其中加入 50 mL 甲苯, 继续搅拌 1 min, 贵金属离子的快速相转移可以通过两相中的颜色变化进行判断。分相后, 保留甲苯相, 加热至 100℃并于回流和搅拌状态下, 向其中加入 1 mL 100 mmol/L 的 1,2-十六烷二醇(hexadodecanediol)或四丁基硼氢化铵(tetrabutylammonium borohydride)的甲苯溶液或硼氢化钠(sodium borohydride)的水溶液, 将混合物于 100℃下继续回流几分钟, 就能够获得非常稳定的贵金属有机溶胶, 可以放置几个月甚至更长时间而没有贵金属颗粒团聚的迹象。透射电镜图像(如图 3 所示)表明这种方法制备的金属和半导体纳米颗粒尺度分布非常均匀。通过增加各种使用的溶液的比例, 这种制备过程也非常容易进行放大。

和其它制备纳米材料的方法相比^[18,19], 作者发展的乙醇辅助相转移萃取方法最大的优势是可以利用相对便宜的水溶性金属离子在有机相制备尺寸分布均匀、光学性质优良等高质量的纳米材料。这种普适性萃取方法很容易被进一步拓展制备一系列由半导体和贵金属构成的复合结构纳米材料, 既是目前纳米材料研究的热点领域^[20-25], 也是其它普遍化

方法不具备的优势。制备复合纳米材料的过程非常简单, 将制备的半导体纳米颗粒离心收集后分散在甲苯里, 然后和转移入甲苯的 Au 或 Ag 离子混合, 放置一个小时, 即可以获得半导体-Au 或半导体-Ag 复合结构纳米材料, 无需向其中额外加入还原试剂, 在半导体纳米颗粒的催化作用下, 金属离子在甲苯

中可以很容易被十二胺还原, 沉积在预先制备的半导体纳米颗粒上, 形成半导体-贵金属复合结构纳米材料。几种半导体-贵金属复合结构纳米材料的透射电镜图像也列在图 3 中。可以看出, 贵金属 Au 随半导体种类不同, 可以沉积在半导体表面的一个或多个位点上。

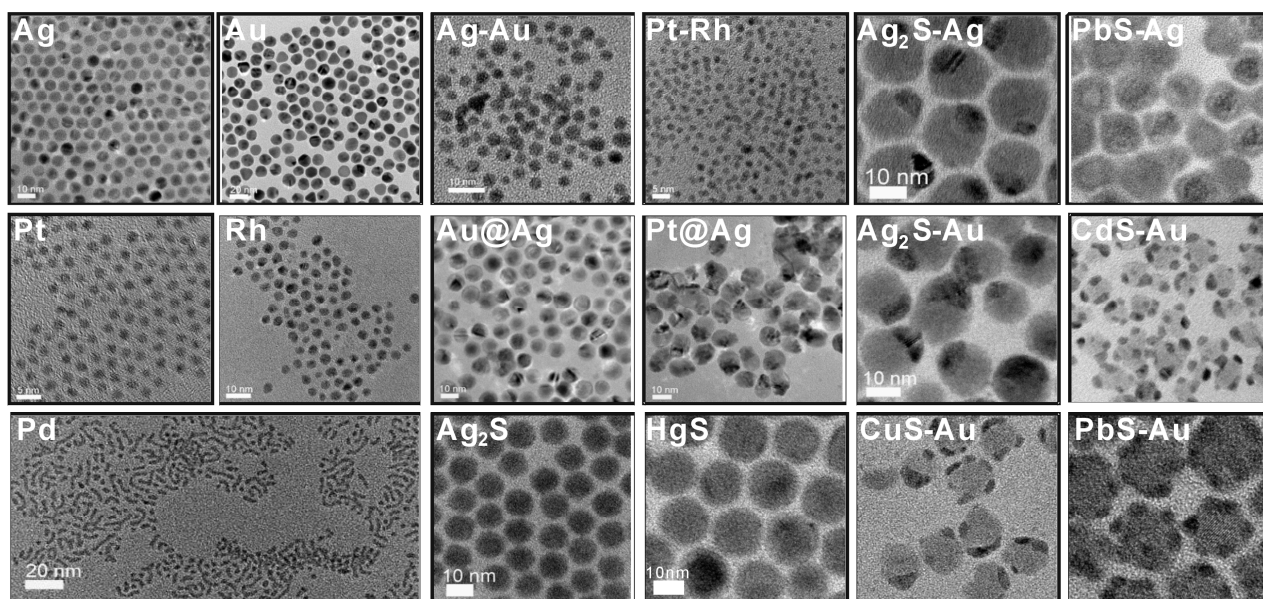


图 3 基于相转移萃取技术制备的单一金属、二元金属、半导体及复合纳米材料的透射电镜图像^[15]

Fig.3 TEM image of monometallic, bimetallic, semiconductor, and composite nanomaterials synthesized based on the general phase transfer protocol^[15]

3 普适性相转移萃取技术的拓展

乙醇辅助的普遍化相转移萃取技术不仅可以用来从水相向有机相转移各种金属离子, 还可以用来转移各种金属纳米颗粒。转移金属纳米颗粒的操作过程和转移金属离子类似: 将纳米颗粒的水溶胶和等体积十二胺的乙醇溶液混合, 剧烈搅拌几分钟, 而后加入甲苯、己烷等非极性有机相, 金属纳米颗粒便能够快速地从水相转移入有机相, 典型的例子是从水相向有机相转移柠檬酸钠保护的贵金属纳米颗粒^[26-27]。柠檬酸钠保护的贵金属纳米颗粒难以通过和含有十二胺的有机相直接混合的方式进行转

移, 直接混合搅拌的结果是纳米颗粒黏附在容器壁或者聚集在两相界面处, 但没有纳米颗粒进入有机相。而用乙醇做助溶剂, 将十二胺的乙醇溶液和贵金属纳米颗粒的水溶胶混合搅拌后, 原先透明的水溶胶变得浑浊, 混合液中出现很多悬浮的液滴, 表明十二胺已经从贵金属纳米颗粒的表面成功取代原先的保护剂柠檬酸钠。这些悬浮的液滴很溶液被萃取入后续加入的甲苯、己烷或二氯甲烷等非极性有机相。图 4 是柠檬酸钠保护的 Ag、Au、Pt 和 Rh 纳米颗粒转移入甲苯后的透射电镜图像。可以看出, 颗粒的尺寸分布非常均匀而且具有明显的自组装特征, 颗粒排列成规则的形状且颗粒中心点之间基本维持相同的距离。

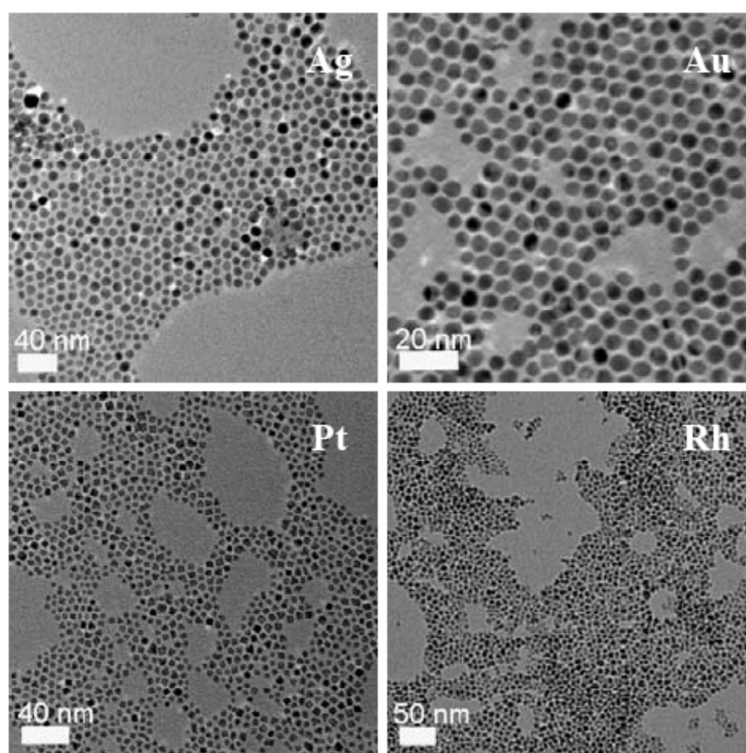


图 4 柠檬酸钠保护的 Au、Ag、Pt 和 Rh 纳米颗粒在乙醇辅助下转移入甲苯后的透射电镜图像^[26-27]

Fig.4 TEM images of Ag, Au, Pt, and Rh nanoparticles transferred from aqueous phase to toluene using the ethanol-mediated method^[26-27]

将转移后的有机相浓缩，加入甲醇、乙醇或丙酮沉淀贵金属纳米颗粒，然后离心回收、干燥、计量，可以计算相转移萃取的效率。计算结果显示这种普遍化相转移技术的效率对各种金属纳米颗粒均在 90% 以上。沉淀和离心过程中有部分颗粒黏附在容器壁上，造成计算的相转移效率偏低。但另一方面，干燥过程中颗粒表面会部分被氧化，以及表面残存的十二胺又可能增加回收颗粒的质量，使计算的相转移效率略微偏高^[26]，最后计算得到的相转移效率应是多种因素综合后的结果。

普遍化相转移技术萃取转移金属纳米颗粒的机理可以由一个简单的实验现象进行推测。实验发现，柠檬酸钠保护的贵金属纳米颗粒经多次用水洗涤后，颗粒发生团聚且难以再在水相中分散，这说明柠檬酸钠在颗粒的表面不是稳定存在，而是和周围环境中的柠檬酸钠处于一种动态的平衡状态，每洗涤一次重新分散时，都有一些柠檬酸钠从金属颗粒

表面被释放到新鲜的环境中以建立新的平衡。多次洗涤后，颗粒表面的柠檬酸根离子电荷不足，不再能防止颗粒发生团聚。根据柠檬酸钠在颗粒表面处于动态平衡的结论，十二胺从颗粒表面取代柠檬酸钠的过程或机理可用图 5 进行描述：(A) 无十二胺加入前，体系中颗粒表面的柠檬酸钠与环境中的柠檬酸钠处于动态平衡状态，不间断地发生交换，但维持颗粒表面的柠檬酸钠总量不变；(B) 十二胺分子加入后，在柠檬酸钠动态交换过程中取代部分柠檬酸钠附着在金属纳米颗粒的表面；(C) 由于十二胺在金属纳米颗粒表面的吸附不可逆，更多颗粒表面的柠檬酸钠在与环境中的柠檬酸钠交换过程中被取代；(D) 颗粒表面的柠檬酸钠完全被十二胺取代，与环境的交换停止。取代柠檬酸钠后，十二胺通过它们一端的 NH_2 -官能团与颗粒表面结合，另一端长长的非极性碳链使贵金属纳米颗粒很容易地被萃取进入非极性有机溶剂。

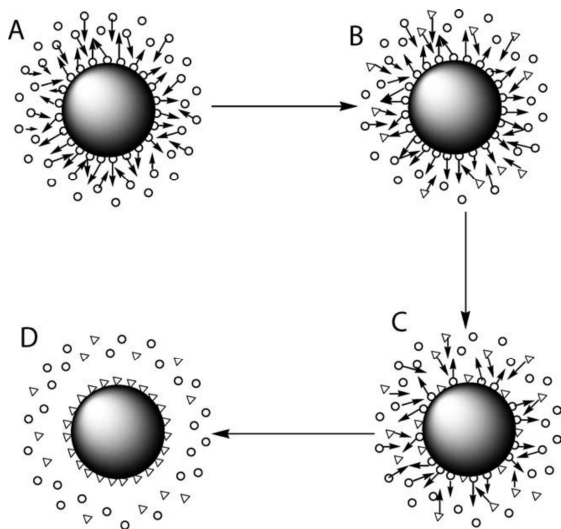


图 5 柠檬酸钠从金属纳米颗粒表面被十二胺取代示意图^[26]

○: 柠檬酸根离子; △: -NH₂

Fig.5 Schematic illustration to show the displacement of citrate from metal nanoparticle surface by dodecylamine^[26]

○: citrate ions; △: -NH₂

涉及保护剂交换的相转移过程通常伴随着颗粒尺寸的些许增加^[28-30], 这种颗粒尺寸变化的现象也可由图 5 提出的相转移机理进行解释: 保护剂在颗粒表面动态交换的过程中不时会暴露出一些颗粒的表面, 为颗粒的团聚提供了接触位点, 导致颗粒尺寸在保护剂交换过程中会有一些增加。在有暴露的颗粒表面时, 如果没有保护剂及时吸附, 颗粒的团聚可能占据主导地位, 这也解释了为什么直接将十二胺溶解在甲苯等有机相中不能从水相中萃取金属纳米颗粒。由于甲苯和水不能混溶, 溶解在甲苯中的十二胺和水相中的金属离子即使在剧烈搅拌的状态下也难以充分接触, 不能及时有效的取代颗粒表面原有的保护剂柠檬酸钠。

在纳米科学技术领域, 这种普遍化相转移萃取技术还有一些特异的应用, 例如利用十二胺和硫醇对所转移的金属纳米颗粒的特异性判断二元金属形成的核壳结构^[31-34]、研究有机相中的电置换反应^[35]、对比不同结构纳米材料的催化活性^[36]、识别十二胺及硫醇对不同尺度纳米颗粒的亲合性^[37]和辅助催化剂在碳载体上的沉积^[38-39]等。相转移技术是制备复合结构纳米材料不可或缺的技术手段, 它不仅可以为纳米结构材料合成提供合适的溶剂环境, 拓宽了材料的合成范围, 也能够为纳米材料表面的深度修饰和进一步功能化带来便利, 为纳米材料的

技术应用奠定了很好的实验基础。

4 结语和展望

本文综述了作者发展的一种普遍化的相转移萃取技术, 它可以用于将种类繁多的金属离子和纳米颗粒从水相转移入非极性有机相。该方法使用乙醇做助溶剂, 将相转移试剂十二胺或硫醇先溶解在乙醇中, 利用乙醇和水相的互溶特性, 营造一个使相转移试剂和金属离子或纳米颗粒可以充分接触的环境, 相转移试剂通过其末端的 NH₂-官能团与金属离子或纳米颗粒相互作用, 形成的相转移试剂-金属离子(纳米颗粒)配合物, 配合物中相转移试剂另一端的非极性碳链使配合物可以快速被萃取入后续加入甲苯、己烷或二氯甲烷等非极性有机溶剂中, 使用 ICP-AES 对转移前后水相中金属离子的浓度分析表明, 这种相转移技术对各种金属离子的转移效率均在 95% 以上。金属离子的普遍化相转移提供了一个利用相对便宜的水溶性金属盐做前体在有机相制备高质量纳米材料的技术手段, 利用常规的液相还原和种子生长法, 可以制得大量金属、二元合金和核壳结构的纳米材料。这个方法可以很容易拓展到制备一系列半导体-贵金属复合结构纳米材料, 于有机相中将半导体纳米颗粒和贵金属离子混合, 在半导体纳米颗粒的催化作用下, 金属离子可以被十二胺快速还原, 沉积在预先形成的半导体纳米颗粒表面, 形成复合结构纳米材料。

在下一步的工作中应重点研究这种普适性相转移技术对不同金属离子的选择性以实现从混合物体系中有选择的提取某种金属离子。另外, 除了拓展应用于纳米材料制备外, 这种采用十二胺做相转移试剂, 乙醇辅助的普遍化金属离子相转移萃取技术还具备下面一些优势: ① 金属离子和配位试剂有良好结合能力, 可以快速摄取金属离子; ② 形成的配合物具有高度稳定性, 不易热分解和自然降解; ③ 配位试剂对重金属离子有选择性, 对水或土壤中浓度较高的碱金属或碱土金属离子没有亲和性; ④ 配位试剂对金属离子有足够强的结合力, 使之能够被萃取入另一相; ⑤ 形成的配合物溶于有机相而不溶于水相。这些优势特征使这种相转移萃取技术可望在水处理、土壤修复与环境净化方面得到广泛应用。

参考文献:

- [1] 余建民. 贵金属萃取化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

- Yu Jianmin. Solvent Extraction Chemistry of Precious Metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] Maeck W J, Booman G L, Kussy M E, et al. Extraction of the elements as quaternary (propyl, butyl, and hexyl) amine complexes[J]. Analytical Chemistry, 1961, 33(12): 1775-1780.
- [3] Fritz J S, Gillette R K, Mishmash H E. Extraction of metal ions with isooctyl thioglycolate[J]. Analytical Chemistry, 1966, 38(13): 1869-1872.
- [4] Florence T M, Farrar Y J. Liquid-liquid extraction of nickel with long-chain amines from aqueous and non-aqueous halide media[J]. Analytical Chemistry, 1968, 40(8): 1200-1206.
- [5] Chambers J C, McClellan B E. Enhancement of atomic absorption sensitivity for copper, cadmium, antimony, arsenic, and selenium by means of solvent extraction[J]. Analytical Chemistry, 1976, 48(14): 2061-2065.
- [6] Chen L H, Yeh S J, Lo J M. Determination of extraction constants for lead(II), zinc(II), thallium(I), and manganese(II) dithiocarbamates by a two-step extraction method [J]. Analytical Chemistry, 1980, 52(12): 1882-1885.
- [7] Dietz M L, Freiser H. Role of the interface in the kinetics and mechanism of nickel extraction with certain halogen- and alkyl-substituted 8-quinolinols[J]. Langmuir, 1991, 7(2): 284-288.
- [8] Watarai H, Satoh K. Kinetics of the interfacial mechanism in the extraction of nickel(II) with 5-nonylsalicylaldoxime [J]. Langmuir, 1994, 10(10): 3913-3915.
- [9] Hayashita T, Sawano H, Higuchi T, et al. Molecular design of acyclic polyether dicarboxylic acids possessing pseudo-18-crown-6 frameworks for selective lead(II) extraction[J]. Analytical Chemistry, 1999, 71(4): 791-795.
- [10] Pourmortazavi S M, Hajimirsadeghi S S, Kohsari I, et al. Orthogonal array design for the optimization of supercritical carbon dioxide extraction of different metals from a solid matrix with cyanex 301 as a ligand[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2004, 49(6): 1530-1534.
- [11] Warren D B, Grieser F, Perera J M, et al. Effect of surfactants on the kinetics of nickel(II) extraction by 2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime (LIX 84) in an *n*-heptane/water system[J]. Langmuir, 2006, 22(1): 213-218.
- [12] Smith S C, Douglas M, Moore D A, et al. Uranium extraction from laboratory-synthesized, uranium-doped hydrous ferric oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(7): 2341-2347.
- [13] Chen F, Muralidharan S, Freiser H. Equilibrium and kinetics of the extraction of nickel(II) by 8-mercaptoquinoline in a highly dispersed two phase system[J]. Langmuir, 1993, 9(12): 3656-3659.
- [14] Kavallieratos K, Rosenberg J M, Chen W-Z, et al. Fluorescent sensing and selective Pb(II) extraction by a dansylamide ion-exchanger[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(18): 6514-6515.
- [15] Yang J, Sargent E H, Kelley S O, et al. A general phase-transfer protocol for metal ions and its application in nanocrystal synthesis[J]. Nature Materials, 2009, 8(8): 683-689.
- [16] Brust M, Walker M, Bethell D, et al. Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1994, (7): 801-802.
- [17] Brust M, Fink J, Bethell D, et al. Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995, (16): 1655-1656.
- [18] Cushing B L, Kolesnichenko V L, O'Connor C J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(9): 3893-3946.
- [19] Wang X, Zhuang J, Peng Q, et al. A general strategy for nanocrystal synthesis[J]. Nature, 2005, 437(7055): 121-124.
- [20] Mokari T, Rothenberg E, Popov I, et al. Selective growth of metal tips onto semiconductor quantum rods and tetrapods[J]. Science, 2004, 304(5678): 1787-1790.
- [21] Pacholski C, Kornowski A, Weller H. Nanomaterials: site-specific photodeposition of silver on ZnO nanorods [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2004, 43(36): 4774-4777.
- [22] Mokari T, Sztrum C G, Salant A, et al. Formation of asymmetric one-sided metal-tipped semiconductor nanocrystal dots and rods[J]. Nature Materials, 2005, 4(11): 855-863.
- [23] Yi D K, Selvan S T, Lee S S, et al. Silica-coated nanocomposites of magnetic nanoparticles and quantum dots [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(14): 4990-4991.
- [24] Shi W, Zeng H, Sahoo Y, et al. A general approach to binary and ternary hybrid nanocrystals[J]. Nano Letters, 2006, 6(4): 875-881.

- [25] Yang J, Ying J Y. Room-temperature synthesis of nanocrystalline Ag_2S and its nanocomposites with gold[J]. Chemical Communications, 2009, (22): 3187-3189.
- [26] Yang J, Lee J Y, Deivaraj T C, et al. A highly efficient phase transfer method for preparing alkylamine-stabilized Ru, Pt, and Au nanoparticles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 277(1): 95-99.
- [27] Yang J, Lee J Y, Too H-P. A general phase transfer protocol for synthesizing alkylamine-stabilized nanoparticles of noble metals[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 588(1): 34-41.
- [28] Brown L O, Hutchison J E. Convenient preparation of stable, narrow-dispersity, gold nanocrystals by ligand exchange reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(50): 12384-12385.
- [29] Brown L O, Hutchison J E. Controlled growth of gold nanoparticles during ligand exchange[J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 121(4): 882-883.
- [30] Lala N, Lalbegi S P, Adyanthaya S D, et al. Phase transfer of aqueous gold colloidal particles capped with inclusion complexes of cyclodextrin and alkanethiol molecules into chloroform[J]. Langmuir, 2001, 17(12): 3766-3768.
- [31] Yang J, Lee J Y, Chen L X, et al. Phase transfer identification of core-shell structures in Ag-Au bimetallic nanoparticles[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2005, 5(7): 1095-1100.
- [32] Yang J, Lee J Y, Too H-P. Phase-transfer identification of core-shell structures in bimetallic nanoparticles[J]. Plasmonics, 2006, 1(1): 67-78.
- [33] Yang J, Lee J Y, Too H-P. A phase transfer identification of core-shell structures in Au-Ru nanoparticles[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 537(1-2): 279-284.
- [34] Yang J, Lee J Y, Chen L X, et al. A phase-transfer identification of core-shell structures in Ag-Pt nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(12): 5468-5472.
- [35] Yang J, Lee J Y, Too H-P. Core-shell Ag-Au nanoparticles from replacement reaction in organic medium[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(41): 19208-19212.
- [36] Yang J, Lee J Y, Too H-P, et al. A bis(*p*-sulfonatophenyl) phenyl phosphine-based synthesis of hollow Pt nanospheres[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(1): 125-129.
- [37] Yang J, Lee J Y, Too H-P. Size effect in thiol and amine binding to small Pt nanoparticles[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 571(2): 206-210.
- [38] Yang J, Ying J Y. Nanocomposites of Ag_2S and noble metals[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(20): 4637-4643.
- [39] Yang J, Chen X, Ye F, et al. Core-shell CdSe@Pt nanocomposites with superior electrocatalytic activity enhanced by lateral strain effect[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(25): 9088-9094.