Afrique SCIENCE *13(5) (2017) 210 - 221*
ISSN 1813-548X, http://www.afriquescience.info

Extraction liquide-liquide des thiocyanates et picrates d'alcalins par le DC18C6 et le B15C5

Chaïbou Yacouba ABDOUL-RACHID*, Laouali Ibrahim SALMANA, Adamou ZANGUINA et Ibrahim NATATOU

Université Abdou Moumouni de Niamey, Faculté des Sciences et Technique, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, BP 11662 Niamey, Niger

* Correspondance, courriel : *arachidchaibou@gmail.com*

Résumé

Opération fondamentale en génie chimique, l'extraction liquide-liquide est aujourd'hui le procédé majeur de séparation le plus utilisé dans le domaine industriel. Ce procédé consiste en un transfert de matière entre deux phases liquides non ou partiellement miscibles. Nous avons réalisé dans ce travail l'extraction liquide-liquide des sels alcalins (KPic, NaPic, KSCN et NaSCN) par le DC18C6 et le B15C5 dans trois types de solvants chlorés : le dichlorométhane, le chloroforme et le tétrachlorométhane. Les résultats obtenus sont en faveur du dichlorométhane, le solvant le plus polaire avec un pourcentage d'extraction de 90 % pour les picrates alcalins. L'ajout dans les phases aqueuses de KCl et de NaCl comme sel de fond accroit le pourcentage d'extraction pour NaPic et KPic à 99 % dans le dichlorométhane et le chloroforme. Grâce à la complémentarité entre la cavité de l'éther-couronne et le diamètre du cation métallique, le DC18C6 extrait préférentiellement le Potassium et le B15C5 le Sodium. Quel que soit la concentration en sel alcalin dans la phase aqueuse, la concentration du sel extrait dans la phase organique ne dépasse guère celle de l'extractant. Les complexes suivants sont formés dans la phase organique : (1-1-1) (K^+, SCN^-,DC18C6) / (1-1-1) (K^+,Pic^-,DC18C6) ; (1-1-1) (Na^+,SCN^-,DC18C6) / (1-1-1) (Na^+,Pic^-,DC18C6) ;(1-1-2) (K^+,SCN^-,2B15C5)/ (1-1-2) (K^+,Pic^-,2B15C5) ; (1-1-1) (Na^+,SCN^-,B15C5) / (1-1-1) (Na^+, Pic^-,B15C5).

Mots-clés : *extraction liquide-liquide, miscibles, polaire, métaux alcalins, stœchiométrie.*

Abstract

Liquid-liquid extraction of thiocyanates and picrates alkaline salts by DC18C6 and B15C5

basic processus in chemical engineering, liquid-liquid extraction is nowadays the major process of separation, the most used in industrial sector. The process is based on transferring matter between two liquid phases partially miscible or not. We have realized in this work liquid-liquid extraction of alkaline salts (KPic, NaPic, KSCN, and NaSCN) by DC18C6 and B15C5 in three types of chlorinated solvents : dichloromethane, chloroform and carbon tetrachloride. The obtained results are in favor of dichloromethane which is the most polarizing solvent with 90 % extraction percentage for alkaline picrates. The addition in the aqueous phases of KCl and NaCl as dissolved ionic salt increases the extraction percentage for NaPic and KPic to 99 % in dichloromethane and chloroform. Due to the complementarity between the cavity of crown ether and the diameter of the cation, DC18C6 preferably extracts Potassium and B15C5 the Sodium. Whatever the concentration of the alkaline salt within the aqueous phases, salt concentration extracted from

organic phases will never exceed the extractant concentration. The following complexes were formed within the organic phases : (1-1-1) (K^+, SCN^-, DC18C6) / (1-1-1)(K^+,Pic^-,DC18C6) ; (1-1-1) (Na^+,SCN^-,DC18C6) / (1-1-1) (Na^+,Pic^-,DC18C6) ; (1-1-2) (K^+,SCN^-,2B15C5) / (1-1-2) (K^+,Pic^-,2B15C5) ; (1-1-1) (Na^+,SCN^-,B15C5) / (1-1-1)(Na^+, Pic^-,B15C5).

Keywords : *liquid-liquid extraction, miscible, polar, alkaline metal, stoichiometry.*

1. Introduction

L'hydrométallurgie qui est une succession d'opérations physico-chimiques et chimiques caractérisées par la mise en solution du minéral et l'élaboration du métal à partir de la solution, repose sur une technique très sélective qu'est l'extraction liquide-liquide. L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est un procédé qui consiste à réaliser un transfert de soluté entre deux liquides non miscibles : l'un étant une solution aqueuse électrolytique chargée en cations métalliques et l'autre une solution organique (solvant) composée d'un diluant non miscible à l'eau contenant en général un ou plusieurs extractants [1 - 6]. Ces extractants comme les éthers-couronnes sont des polyéthers macrocycliques caractérisés par la présence d'une cavité centrale hydrophile portant des hétéroatomes électronégatifs liants tels que l'oxygène, le soufre, l'azote et entourée d'une chaine de groupement alkyle hydrophobe. Ces molécules jouissent d'une attention très particulière du fait de leur capacité à former des complexes stables avec des cations métalliques. Cette stabilité permet d'étudier la formation de certains complexes des métaux alcalins [7 - 11]. Le Dicyclohexyl-18-Couronne-6 (DC18C6) et le Benzo-15-Couronne-5 (B15C5) sont des composés macrocycliques classés parmi les extractants solvatants et possédants des groupements donneurs qui sont les atomes d'oxygène. Ces extractants peuvent se substituer aux molécules d'hydratation du cation métallique et solvater à son tour le métal [2]. L'espèce extraite est sous forme d'une paire d'ions solvatés. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide-liquide des thiocyanates et picrates d'alcalins (le Sodium et le Potassium) par le DC18C6 et le B15C5, qui sont des extractants très sélectifs dans les solvants chlorés (CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4). Il s'agit d'étudier l'effet du sel de fond, la stœchiométrie du complexe Métal / Ligand, l'effet de l'anion minéral, l'effet du substituant, ainsi que l'effet de la polarité du solvant.

2. Matériel et méthodes

2-1. Les sels minéraux et les produits organiques

Les produits chimiques utilisés ainsi que quelques-unes de leurs propriétés physico-chimiques sont répertoriés dans le ***Tableau 1***. Le picrate de Sodium et de Potassium sont synthétisés conformément selon le protocole décrit dans [12]. Les Chlorures de Potassium et de Sodium sont utilisés comme sel de fond. L'acide nitrique et le chlorure de fer hexahydraté ont été utilisés pour la préparation de la solution colorimétrique.

Tableau 1 : *Liste des produits chimiques utilisés*

Produits	Etat	Masse molaire (g / mol)	Pureté(%)
KSCN *(guanghua chem)*	Cristaux	97,18	98.5 %
KOH	Cristaux	56,10	99 %
NaOH	Cristaux	40	99 %
NaSCN *(guanghua chem)*	Cristaux	81,07	98,5 %
KCl *(Prolabo).*	Cristaux	74,55	99 %
NaCl *(Kermel).*	Cristaux	58,44	99 %
$FeCl_3$,$6H_2O$ *(guanghua chem)*	Cristaux	270,29	99 %
HNO_3 *(FisherChemical)*	Solution	63,01	52,5 %

2-1-1. Solvants

Le dichlorométhane, le chloroforme et le tétrachlorométhane sont utilisés comme diluant dans l'extraction. Les propriétés physico-chimiques de ces solvants sont listées dans le ***Tableau 2***. Lors de l'expérimentation, les solvants ont été préalablement lavés pendant environ une heure avec de l'eau distillée afin de solubiliser les agents stabilisants comme l'éthanol, qui est soluble dans l'eau.

Tableau 2 : *Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés*

Solvants	**CH_2Cl_2**	**$CHCl_3$**	**CCl_4**
Densité (g / cm^{-3})	1,325	1,492	1,594
Viscosité (cP)	0,413	0,57	-
Solubilité dans l'eau à 20°C	1,30	0,815	0,08
Constante diélectrique	8,93	4,81	2,24
Moment dipolaire (D)	1,55	1,15	0
Point d'ébullition	40	60,5-61,5	76,8
Poids moléculaire	84,93	119,38	153.82

2-1-2. Extractants

Le Dicyclohexyl-18-Couronne-6 (DC18C6) et le Benzo-15-Couronne-5 (B15C5) ***(Figures 1 et 2)*** sont des extractants solvatants ou neutres. Le DC18C6 de masse molaire 372, 51 $g.mol^{-1}$, de pureté supérieure à 97% est un mélange d'isomères (cis-syn-cis et cis-anti-cis) est fourni par Fluka ; le B15C5 de masse molaire 268,31 $g.mol^{-1}$, de pureté supérieure à 98% est fourni par Aldrich.

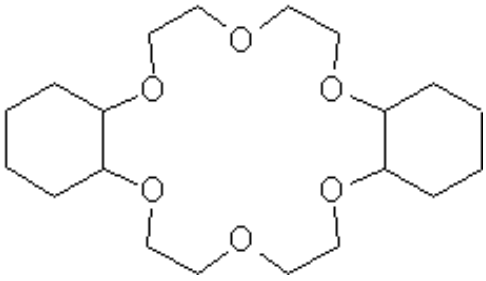

Figure 1 : *Structure du DC18C6*

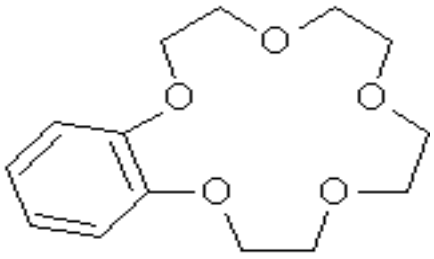

Figure 2 : *Structure du B15C5*

2-2. Extraction

Les opérations d'extraction liquide-liquide ont été faites dans une ampoule à décanter de 100 mL à la température ambiante. Ainsi, 20 mL de la solution du sel alcalin à diverses concentrations (10^{-3} M, 2,5 10^{-3} M, 5 10^{-3} M, 10^{-2} M, 5 10^{-2} M, 10^{-1} M, 0,15 M, 0,2 M) et 20 mL de la solution de DC18C6 ou B15C5 à 10^{-3} M ont été mis en contact, sous agitation manuelle pendant 30 minutes temps jugé nécessaire pour la réalisation de l'équilibre d'extraction. L'agitation a pour but d'augmenter la surface de contact ainsi qu'une diffusion efficace du soluté entre les deux phases. Cette étape constitue l'extraction. Après agitation et 5 minutes de repos, 15 mL de la phase organique chargée en sel et 15 mL d'eau distillée ont également été mis en contact. Cette étape constitue la désextraction. Enfin 5 mL de la phase aqueuse a été prélevé dans une fiole de 50 mL et jaugée avec la solution colorimétrique. Dans les conditions hydrodynamiques de ce travail, l'utilisation du KCl et NaCl comme sels de fonds est due à l'inexistence de leur extraction par le DC18C6 et le B15C5. Ces sels permettent de maintenir constante la force ionique du système. Les ions thiocyanates et picrates étudiés sont analysés par un spectrophotomètre UV-Visible (CECIL série 2011) aux longueurs d'ondes respectives 456 cm^{-1} et 355 cm^{-1}.

3. Résultats et discussion

3-1. Extraction avec le tétrachlorométhane

3-1-1. Effet de la variation de la concentration du sel dans la phase aqueuse

Les agents extractants (DC18C6 et le B15C5) sont préparés à une concentration de 10^{-3} M dans la tétrachlorométhane. Les solutions en sels alcalins (KSCN, NaSCN, KPic et NaPic) sont préparées à différentes concentrations (10^{-3} M, 2,5 10^{-3} M, 5 10^{-3} M, 10^{-2} M, 5 10^{-2} M, 10^{-1} M, 0,15 M, 0,2 M) et sans sel de fond. Les ***(Figures 3 et 4)*** illustrent respectivement l'évolution de la concentration des sels thiocyanatés et des sels picratés en faisant variés la concentration de ces derniers.

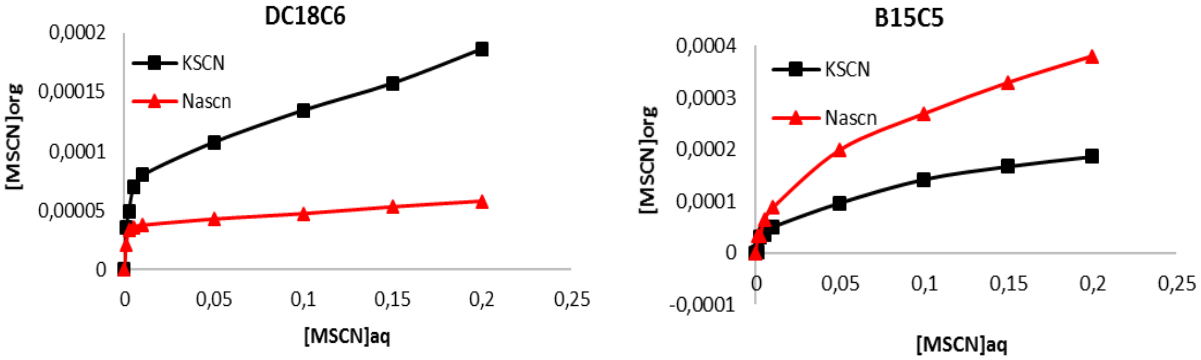

Figure 3 : *Évolution de la concentration des Thiocyanates alcalins dans la phase organique en fonction de la variation de la concentration initiale de KSCN et NaSCN*

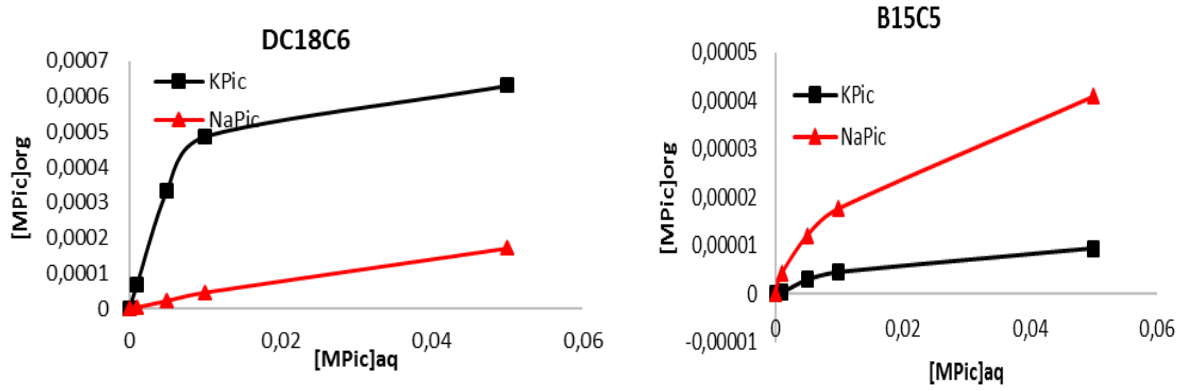

Figure 4 : *Évolution de la concentration des Picrates alcalins dans la phase organique en fonction de la variation de la concentration initiale de MPic*

3-1-2. Effet de la variation de la concentration du sel de fond

Les agents extractants (DC18C6 et le B15C5) sont préparés à la même concentration de 10^{-3} M dans la tétrachlorométhane. Les solutions en sels alcalins (KSCN, NaSCN, KPic et NaPic) sont préparées à une concentration de 10^{-3} M en faisant varier la concentration en sel de fond (0,5M, 1M, 2M et 3M). Les ***(Figures 5 et 6)*** illustrent respectivement l'évolution de la concentration des sels thiocyanatés et des sels picratés en fonction de la concentration en sel de fond.

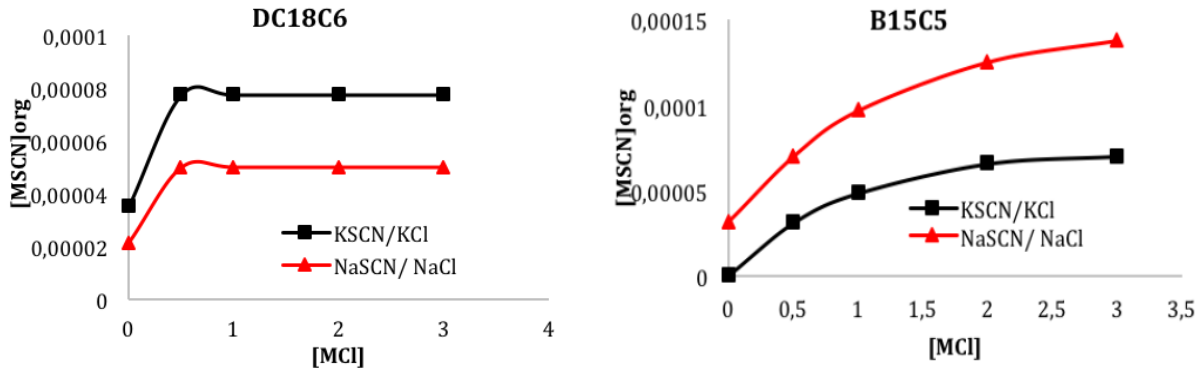

Figure 5 : *Évolution de la concentration des Thiocyanates alcalins dans la phase organique en fonction de la variation de la concentration en sel de fond*

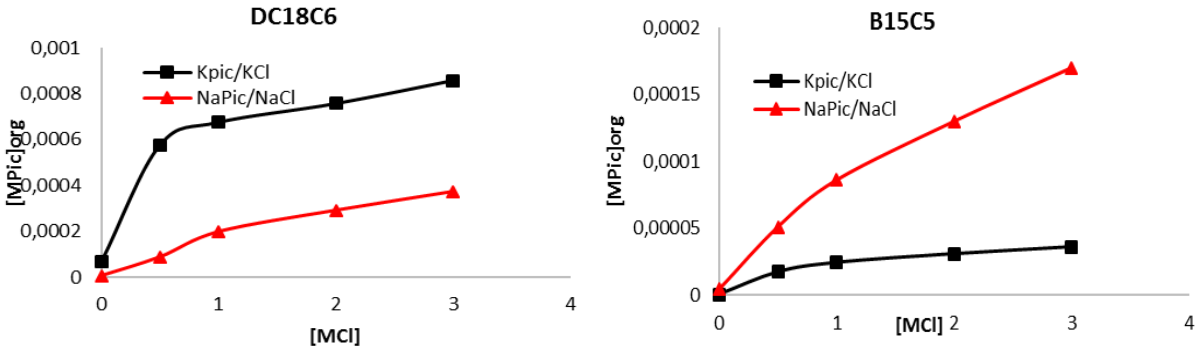

Figure 6 : *Évolution de la concentration des Picrates alcalins dans la phase organique en fonction de la variation de la concentration en sel de fond*

3-1-3. Effet de la dilution de la solution de MSCN et MPic

Les agents extractants (DC18C6 et le B15C5) sont toujours à la même concentration de 10^{-3} M dans la tétrachlorométhane. Les solutions en sels alcalins (KSCN, NaSCN, KPic et NaPic) sont préparées à des concentrations variables (2.10^{-3} M, 10^{-3} M, 5.10^{-4} M 2,5 10^{-4} M). La concentration en sel de fond est maintenue à 2M. Les ***(Figures 7 et 8)*** illustrent respectivement l'évolution de la concentration sels thiocyanatés et des sels picratés par dilution avec une solution de MCl à 2M.

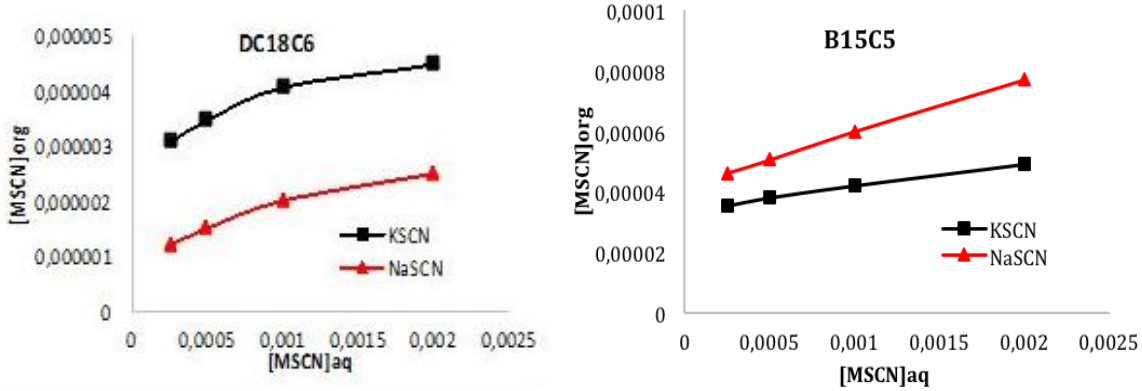

Figure 7 : *Évolution de la concentration des Thiocyanates alcalins dans la phase organique par dilution avec une solution de MCl à 2M*

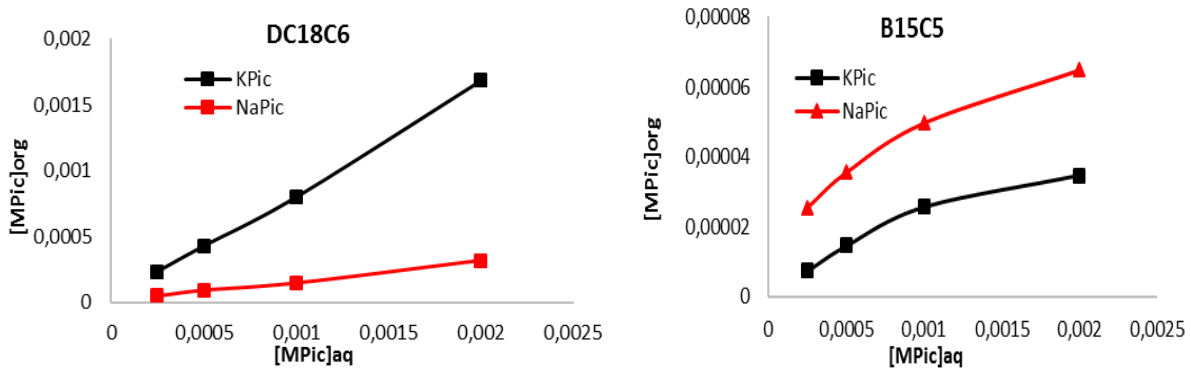

Figure 8 : *Évolution de la concentration des Picrates alcalins dans la phase organique par dilution avec une solution de MCl à 2M*

3-2. Extraction avec le chloroforme

3-2-1. Effet de la variation de la concentration du sel dans la phase aqueuse

Les agents extractants (DC18C6 et le B15C5) sont préparés à une concentration de 10^{-3} M dans le chloroforme. Les solutions en sels alcalins (KSCN, NaSCN, KPic et NaPic) sont préparées à différentes concentrations (10^{-3} M, 2,5 10^{-3} M, 5 10^{-3} M, 10^{-2} M, 5 10^{-2} M, 10^{-1} M, 0,15 M, 0,2 M) et sans sel de fond. Les ***(Figures 9 et 10)*** illustrent respectivement l'évolution de la concentration des sels thiocyanatés et des sels picratés en faisant variés la concentration de ces derniers.

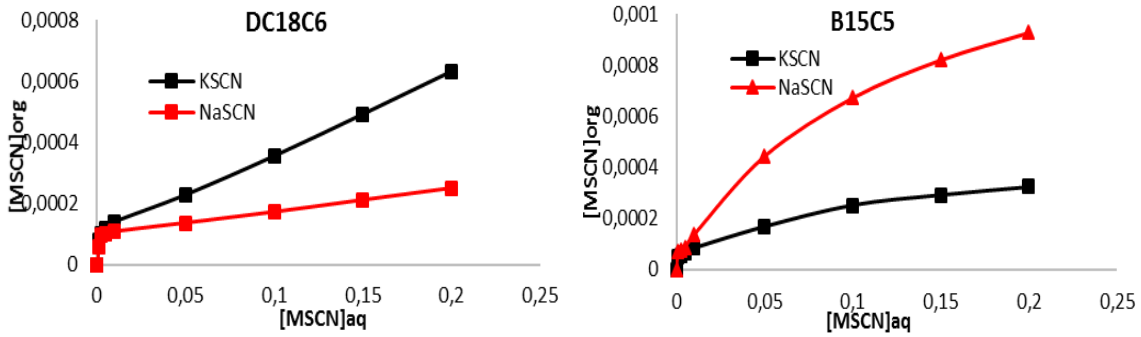

Figure 9 : *Évolution de la concentration des Thiocyanates alcalins dans la phase organique en fonction de la variation de la concentration initiale de MSCN*

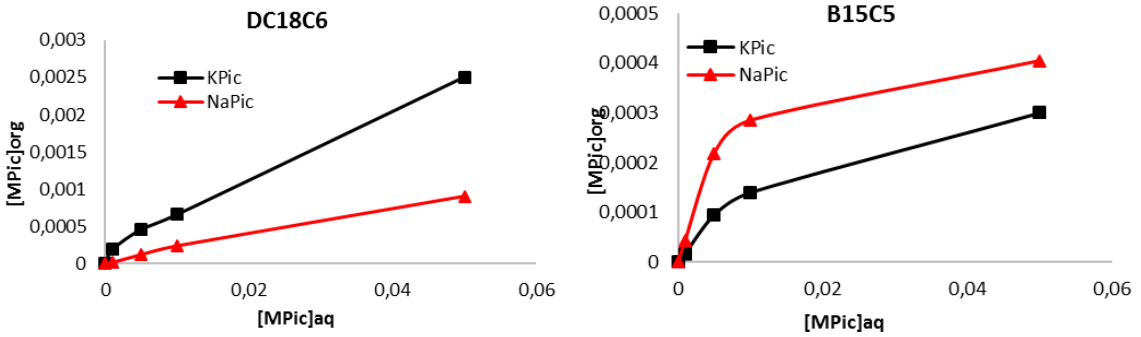

Figure 10 : *Évolution de la concentration des Picrates alcalins dans la phase organique en fonction de la variation de la concentration initiale de MPic*

3-2-2. Effet de la variation de la concentration du sel de fond

Les agents extractants (DC18C6 et le B15C5) sont préparés à la même concentration de 10^{-3} M dans le chloroforme. Les solutions en sels alcalins (KSCN, NaSCN, KPic et NaPic) sont préparées à une concentration de 10^{-3} M en faisant varier la concentration en sel de fond (0,5M, 1M, 2M et 3M). Les ***(Figures 11 et 12)*** illustrent respectivement l'évolution de la concentration des sels thiocyanatés et des sels picratés en fonction de la concentration en sel de fond.

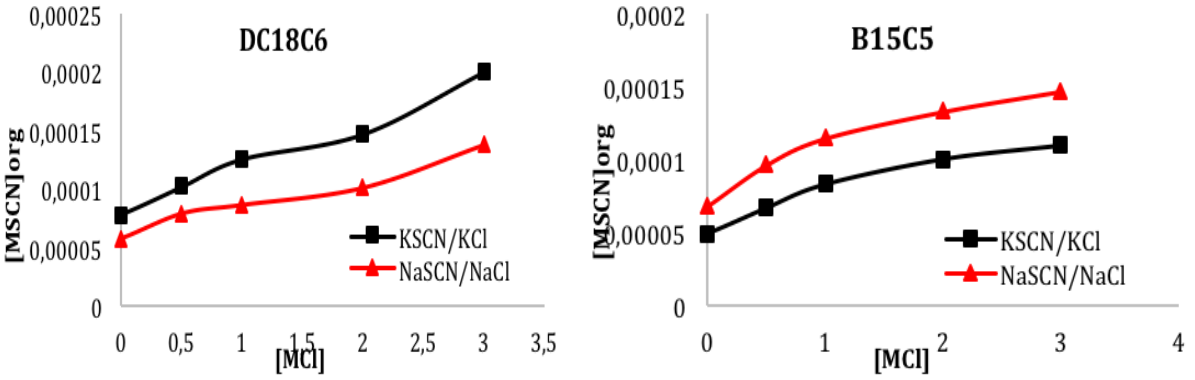

Figure 11 : *Évolution de la concentration des Thiocyanates alcalins dans la phase organique en fonction de la variation de la concentration en sel de fond*

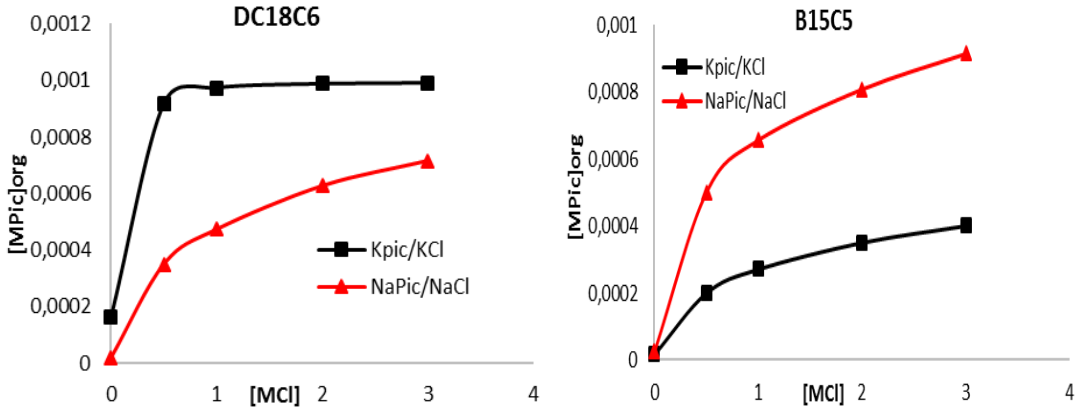

Figure 12 : *Évolution de la concentration des Picrates alcalins dans la phase organique en fonction de la variation de la concentration en sel de fond*

3-2-3. Effet de la dilution de la solution de MSCN et MPic

Les agents extractants (DC18C6 et le B15C5) sont toujours à la même concentration de 10^{-3} M dans le chloroforme. Les solutions en sels alcalins (KSCN, NaSCN, KPic et NaPic) sont préparées à des concentrations variables (2.10^{-3} M, 10^{-3} M, 5.10^{-4} M 2,5 10^{-4} M). La concentration en sel de fond est maintenue à 2M. Les ***(Figures 13 et 14)*** illustrent respectivement l'évolution de la concentration sels thiocyanatés et des sels picratés par dilution avec une solution de MCl à 2M.

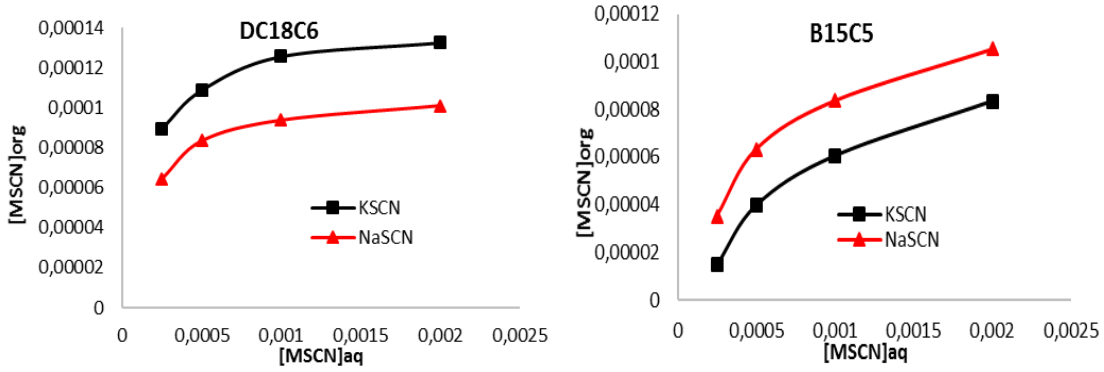

Figure 13 : *Évolution de la concentration des Thiocyanates alcalins dans la phase organique par dilution avec une solution de MCl à 2M*

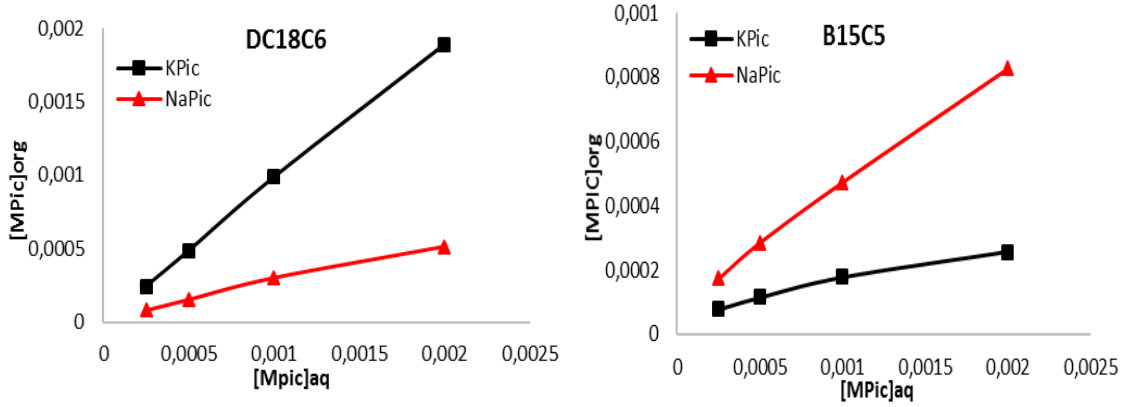

Figure 14 : *Évolution de la concentration des Picrates alcalins dans la phase organique par avec dilution par une solution de MCl à 2M*

Les valeurs élevées d'extraction des picrates par rapport aux thiocyanates ***(Figures 3 à 14)*** sont dues à la forte lipophile de l'anion picrate par rapport à l'anion thiocyanate [13, 14]. Dans la littérature la lipophilie des anions minéraux s'échelonne comme suit : $Pic^- > PF_6^- > ClO_4^- > IO_4^- > BF_4^- > I^- > SCN^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > OH^- > F^-$ [1, 15]. La très faible lipophilie des ions chlorures permet d'utiliser les chlorures alcalins comme sel de fond ***(Figures 5, 6, 11 et 12)***. Les chlorures sont des mauvais accompagnateurs dans les conditions hydrodynamiques de ce travail et ont un effet important sur le rendement de l'extraction des picrates alcalins avec un pourcentage avoisinant les 100 % [16]. Le Potassium est mieux extrait que le Sodium avec le DC18C6 et le Sodium est mieux extrait que le Potassium avec le B15C5. Cet ordre d'extractibilité s'explique par la complémentarité entre la cavité de l'éther-couronne et le diamètre cationique. En effet, le Potassium de diamètre (2,66 Å) s'ajuste parfaitement à l'intérieur de la cavité de DC18C6 (2,6 - 3,2 Å) et le sodium de diamètre (1,94 Å) s'ajuste parfaitement quant à lui à l'intérieur de la cavité de B15C5 (1,7 - 2,2 Å) [16 - 24]. Il ressort également de l'analyse des ***(Figures 3 à 14)*** que quel que soit la concentration en sels alcalins dans la phase aqueuse, la concentration du métal extrait dans la phase organique ne dépasse guère la concentration de l'agent l'extractant. Quel que soit la nature de l'anion minéral, le Potassium et le sodium forment avec le DC18C6 un complexe de stœchiométrie 1/1/1 (un cation métallique, un anion minéral et un agent extractant). La stœchiométrie 1/1/1 entre le sodium et le DC18C6 s'explique par le fait que l'agent extractant adapte sa cavité pour mieux complexer le métal et cela n'est pas sans conséquence sur le rendement de l'extraction. Le groupement cyclohexyl n'est pas aussi rigide qu'un groupement phényl [25, 26]. Aussi, quel que soit la nature de l'anion minéral, le sodium forme avec le B15C5 un complexe de

stœchiométrie 1/1/1. L'écart de taille entre la cavité de B15C5 et le Potassium milite en faveur d'un complexe de stœchiométrie 1/1/2 (un Potassium, un anion minéral et deux agents extractants). Plusieurs travaux dans la littérature ont montré la formation de ces types de complexes dans d'autres conditions hydrodynamiques de travail [26, 27]. L'extraction des sels alcalins par des extractants neutres est décrite par l'équilibre suivant [14, 16, 28, 29] :

$$M^{+}_{aq} + X^{-}_{aq} + xL_{org} \leftrightarrows ML_xX_{org}$$

avec, x = 1 pour les complexes 1/1/ 1 et x = 2 pour les complexes 1/1/2 (M^{+}_{aq} représente le cation métallique dans la phase aqueuse, X_{aq} l'anion minéral dans la phase aqueuse, L_{org} l'extractant dans la phase organique, MLX_{org} le complexe dans la phase organique).

3-3. Effet du solvant sur l'extraction

Les ***(Figures 15, 16, 17 et 18)*** illustrent l'extraction des sels alcalins (KSCN, NaSCN, KPic et NaPic) à 10^{-3} M par le DC16C6 à 10^{-3} M et le B15C5 à 10^{-3} M dans les trois solvants chlorés.

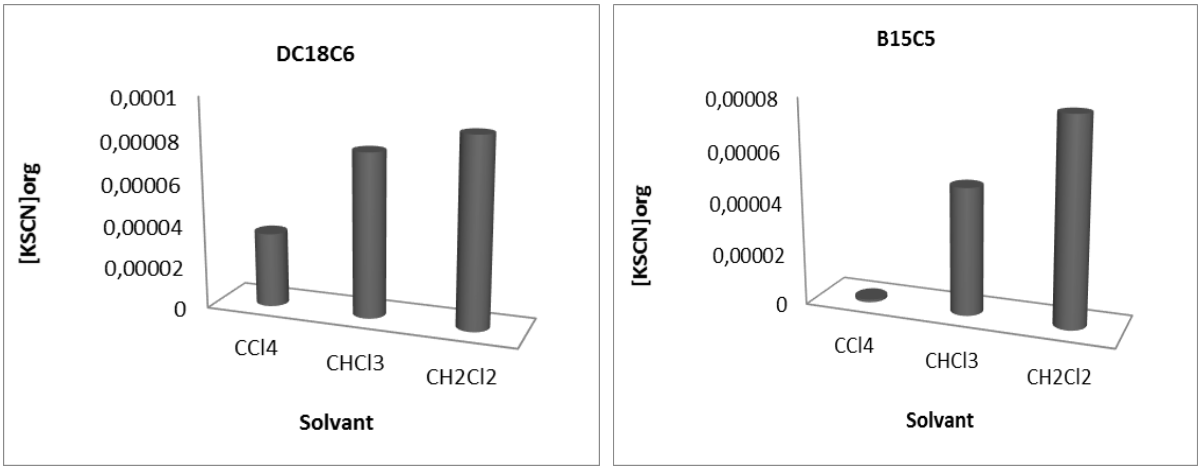

Figure 15 : *Effet du solvant sur l'extraction de KSCN à 10^{-3} M par le DC18C6 et le B15C5 à 10^{-3} M*

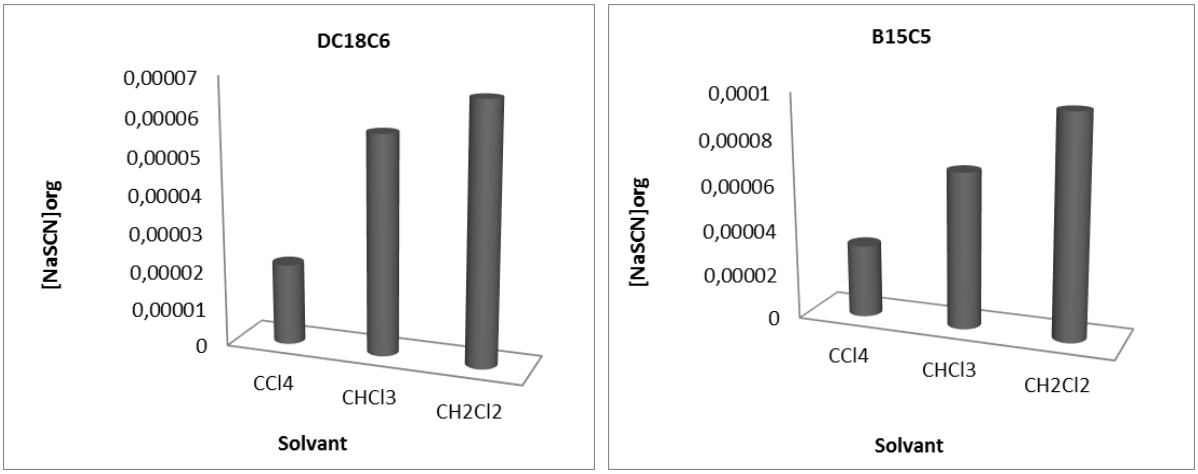

Figure 16 : *Effet du solvant sur l'extraction de NaSCN à 10^{-3} M par le DC18C6 et le B15C5 à 10^{-3} M*

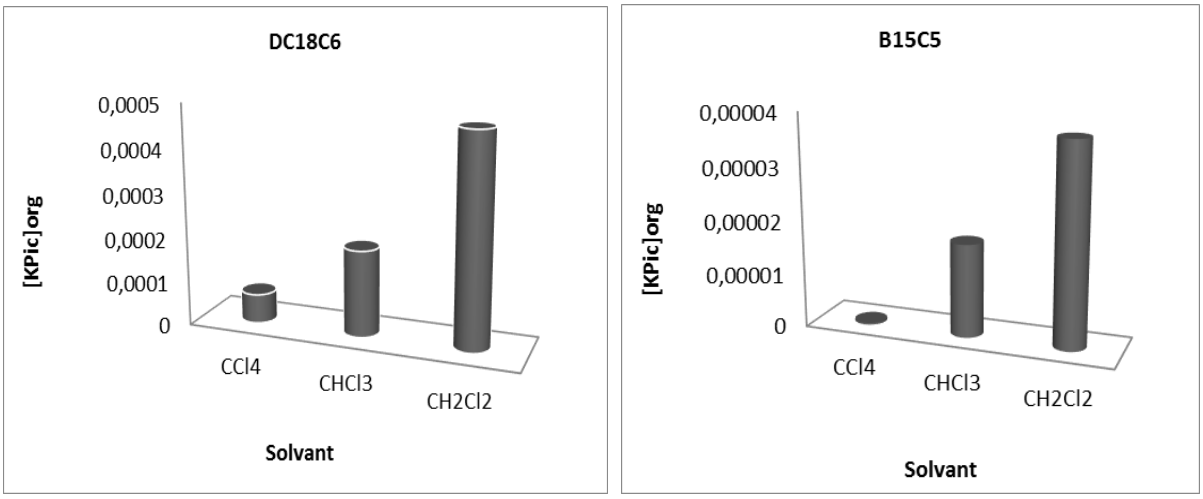

Figure 17 : *Effet du solvant sur l'extraction de KPic à 10^3 M par le DC18C6 et le B15C5 à 10^3 M*

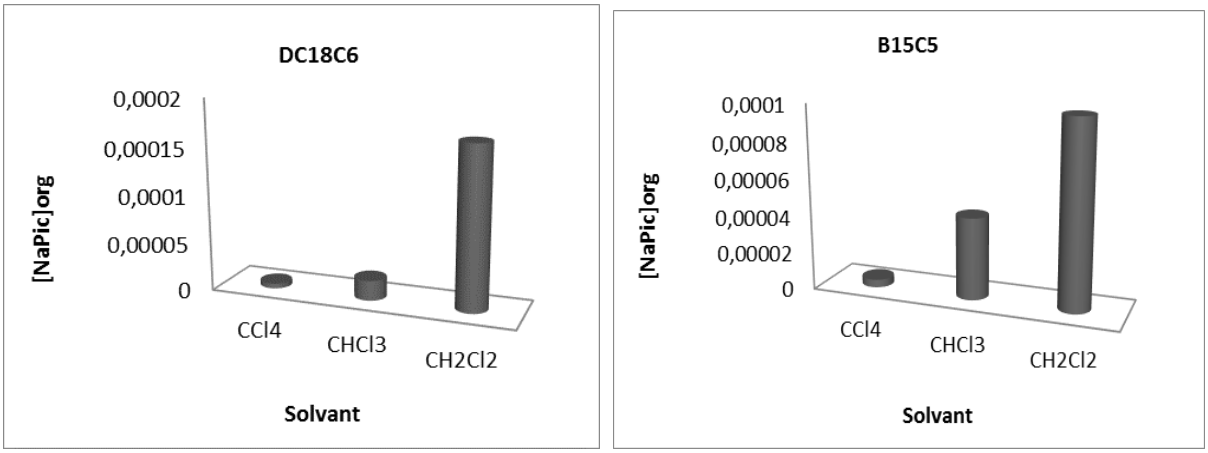

Figure 18 : *Effet du solvant sur l'extraction de NaPic à 10^3 M par le DC18C6 et le B15C5 à 10^3 M*

Le dicyclohexyl-18-couronne-6 et le Benzo-15-couronne-5 étant des agents extractants neutres avec effet de cavité, l'extraction des sels métalliques par cette catégorie d'extractant est indépendante du pH de la solution aqueuse. L'extraction liquide-liquide des sels alcalins MPic et MSCN avec M = K et Na est fortement tributaire de la nature du diluant chloré. L'analyse des ***(Figures 15, 16, 17 et 18)*** révèle que l'extraction de ces sels dépend de la polarité du solvant. La séquence d'extractibilité s'échelonne ainsi : CH_2Cl_2> $CHCl_3$> CCl_4. En effet, le dichlorométhane et le chloroforme ayant respectivement une constante diélectrique (e) de 8,83 et de 4,81 sont des solvants polaires aprotiques et polarisables tandis que le tétrachlorométhane de constante diélectrique de 2,24 est apolaire. Donc, plus la constante diélectrique croit plus le solvant à un pouvoir d'ionisation élevé plus il solvate le cation métallique. Des travaux récents ont montré que les solvants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique de l'échange liquide-liquide [29 - 33].

4. Conclusion

L'extraction liquide-liquide des sels alcalins (KSCN, NaSCN, KPic et NaPic) par le DC18C6 et le B15C5 dans les solvants chlorés a été étudiée. L'effet du sel de fond, l'effet de l'anion minéral et du substituant, ainsi que celui de la polarité du solvant ont été mis en évidence. Les résultats obtenus montrent que plus le solvant est polaire plus l'extraction est importante pour les picrates avec un pourcentage d'extraction de 90 % dans

dichlorométhane. L'ajout d'un sel de fond accroit considérablement le pourcentage d'extraction des KPic et NaPic à 99 %. Aussi, quel que soit le solvant les picrates sont mieux extraits que les thiocyanates alcalins. La complémentarité entre les diamètres des cations métalliques et la cavité des éthers couronnes explique le fait que, le DC18C6 extrait mieux le Potassium et le B15C5 le Sodium. Il ressort de ces résultats que ces éthers-couronnes sont des extractants très sélectifs vis-à-vis des métaux alcalins en fonction du diluant. Nous comptons modéliser l'extraction des sels alcalins par des agents extractants neutres pour évaluer les constantes d'extraction mais aussi utiliser ces types d'agents extractants dans l'extraction des métaux de transition comme le Molybdène, le Tungstène ou le Chrome.

Références

[1] - V. S. KISLIK, Solvent Extraction, in "Classical and Novel Approaches", First edition Elsevier, Amsterdam, (2012)

[2] - I. NATATOU, Z. ASFARI et M. BURGARD, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 29 (2010) 81 - 87

[3] - S. ABDESSELAM, Extraction liquide-liquide et Dosage spectrophotométrie du Mo(IV) et du W(IV) à l'aide d'éther couronne (DB18C6). Application pour l'analyse des formes médicamenteuses et des produits industriels, *Thèse,* Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, Algérie, (2014)

[4] - J. COURSIER, R. ROSSET and D. BAUER, in "Métallurgie extractive", *Ed. Masson*, France, (1986)

[5] - J. RYDBERG, C. MUSIKAS and G. CHOPPIN, in "Principles and Practices of Solvent Extraction", Marcel Dekker Inc., New York, (1992)

[6] - I. NATATOU, Extraction liquide-liquide et transport à travers une membrane liquide épaisse d'ions alcalins par des mélanges de p-Tert-Butylcalix[n]Arène et d'éthers-couronnes ainsi que par des ligands tridentates organométalliques, *Thèse*, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, (1995)

[7] - S. KIM and J. SESSLER, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 3784 - 3809

[8] - F. MALEK, M. PERSIN, A. K. RAMDANI, J. SARRAZINB and I. ZIDANEA, *New. J. Chem*, 26 (2002) 876 - 882

[9] - M. BOURGOIN, K. H. WONG, J. Y .HUI and J. SMID, *J. Am. Chem. Soc.,* 11 (1975) 3462

[10] - D. W. FITZPATRICK and H. J. ULRICH, in "Macrocyclic Chemistry New Researh Developments", *Nova Science Publishers*, Inc., New York, 10 (2010) 307 - 324

[11] - F. DAVIS and S. HIGSON, in "Macrocycles construction, Chemistry and Nanotechnology Application", John Willey and sons, ltd, UK, (2011) 34 - 76

[12] - www.htt//powerlabs.org/chemlabs/potassium_picrate.htm, (2017)

[13] - Y. KUDO, S. IKEDA, S. MORIOKA and S. TOMOKATA, *Inorganics*, 5 (2017) 42

[14] - Y. KUDO and S. KATSUTA, *American Journal of Analytical Chemistry*, 6 (2015) 350 - 363

[15] - L. J. S. VALLEJO, J. M. OVEJERO, R. A. FERNANDEZ and S. A. DASSIE, *International Journal of Electrochemistry*, 462197 (2012) 34

[16] - T. MAKELA, E. KALENIUS and K. RISSANEM, *asc. Inorgchem.*, (2015)

[17] - Y. TAKEDA, K. HASHIMOTO, D. YOSHIYANA and S. KATSUTA, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry,* 42 (2002) 313 - 321

[18] - P. AGNIHOTRI, B. GANGULY, E. SURESH, P. PAUL and P. K.GHOSH, *Indian Journal of Chemistry,* 42A (2003) 2339 - 2446

[19] - P. ALAN, Crown Ether Stereoisomerism : Implications in Metal Ion Extraction and Ionic Liquid Design, *Theses and Dissertations,* University of Wisconsin, Milwaukee, (2014) 480

[20] - F. ALLAIN, Complexation des cations alcalins par les calixarènes en electrospray / spectrométrie de masse, spécificité pour le césium, influence de la solvatation sur les espèces ioniques et stables radiolytiques du milieu complexant, *Thèse*, Université de Paris 6, France, (2000) 10 - 43

[21] - Y. INOKUCHI, M. NAKATSUMA, M. KIDA and T. EBATA, *J. phys. chem. A.*, 120 (2016) 6394 - 6401
[22] - I. KELLNER, M. V. GERNLER, M. TZIRAKIS, M. ORFANOPOULOS and T. DREWELLO, *J. phys. chem. C.*, 120 (2016) 786 - 792
[23] - M. MONAJJEMI and J. NAJAFPOUR, *J. Am. Res.*, 1 (2013) 1
[24] - B. R. RAMACHANDRAN and S. D. BAKER, *J. Incl. phenom. Macrocycl. chem.*, (2012)
[25] - A. BEY, O. DOYER and V. ABETZ, *phys. chem. chemphys.*, 19 (2017) 15924 - 15932
[26] - P. PATRICIA, Application des éthers couronnes à l'extraction sélective et au dosage Technetium99, de l'iode 129 et du Césium 135 dans les effluents, *Thèse*, Université Paris 6, France, (1992) 27 - 53
[27] - H. R. YU, J. Q. HU, X. LU, X. J. JU, Z. LIU, R. XIE, W. WANG and L.Y. CHU, *phys. chem. B,* (2015) 1 - 43
[28] - I. NATATOU, Z. ASFARI et M. BURGARD, *J. Soc. Ouest-Afr. Chi.*, 018 (2004) 35 - 48
[29] - I. NATATOU, Z. ASFARI, T. DOMINIQUE et M. BURGARD, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 32 (2011) 9 - 17
[30] - Y. KUDO, "*Electrochemistry*", *Intech. open. science*, (2013) 94 - 112
[31] - R. KONOSOVA, J. J. DYTRTOVA, V. KASICKA, *jss*, (2016)
[32] - Y. KUDO, Y. TAKAHASHI and S, KATSUTA, *Journal of chemistry*, 869506 (2013) 4
[33] - B. M. HAYA, J. A. MORENO, S. HAMAD and J. ELGUERO, *phys. chem. chem. phys.*, (2017) 1 - 10