

## CMPO-离子液体体系对 Ce<sup>3+</sup>的萃取

黄 磊<sup>1,2</sup> 黄 卫<sup>2</sup> 付海英<sup>2</sup> 吴国忠<sup>\*,2</sup> 郭治军<sup>1</sup> 吴王锁<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>兰州大学核科学与技术学院,兰州 730000)

(<sup>2</sup>中国科学院上海应用物理研究所,上海 201800)

**摘要:** 本文研究了 CMPO[辛基(苯基)-*N,N*-二异丁基氨甲酰基甲基氧化膦]溶于疏水性离子液体 BmimNTf<sub>2</sub>(1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺亚酰胺盐)和 BmimPF<sub>6</sub>(1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)对硝酸水溶液体系中 Ce<sup>3+</sup>的萃取行为,详细考察了稀释剂、酸度、金属离子浓度、盐析剂、萃取剂浓度、温度等对萃取性能的影响。研究表明:离子液体 BmimNTf<sub>2</sub> 体系中 Ce<sup>3+</sup>的萃取率远高于 BmimPF<sub>6</sub> 体系;硝酸浓度、金属离子浓度的增大会导致萃取率下降;温度升高萃取率降低;萃取剂 CMPO 浓度升高萃取率增大;而盐析剂(*C*=0.001~1 mol·L<sup>-1</sup> 时)对 Ce<sup>3+</sup>的萃取几乎没有影响。萃取机理的推测表明萃取反应形成三配位的配合物,其结构为 Ce<sup>3+</sup>·3CMPO,萃取平衡常数为 lg*K*=6.49,反应焓变为-47.29 kJ·mol<sup>-1</sup>。

**关键词:** CMPO; 离子液体; Ce<sup>3+</sup>; 萃取

中图分类号: O614.33\*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)04-0669-05

## Extraction of Ce<sup>3+</sup> Using CMPO-Ionic Liquid Systems

HUANG Lei<sup>1,2</sup> HUANG Wei<sup>2</sup> FU Hai-Ying<sup>2</sup> WU Guo-Zhong<sup>\*,2</sup> GUO Zhi-Jun<sup>1</sup> WU Wang-Suo<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Radiochemistry Lab, School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(<sup>2</sup>Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** The extraction behaviors of Ce<sup>3+</sup> from nitric acid solution with CMPO dissolved in hydrophobic ionic liquids BmimNTf<sub>2</sub> or BmimPF<sub>6</sub> were studied as functions of solvent, acidity, Ce<sup>3+</sup> concentration, salting-out agents, extractant and temperature by batch techniques. The results showed that the extraction efficiency decreases with the increasing of acidity, Ce<sup>3+</sup> concentration and temperature, while increased with the increasing of extractant concentration. Salting-out agents had little influence on the extraction. Comparison with BmimPF<sub>6</sub>, BmimNTf<sub>2</sub> system showed much higher extraction efficiency. The mechanism for the extraction of Ce<sup>3+</sup> from nitric acid solution was discussed and it is suggested that three CMPO molecules are bound to Ce<sup>3+</sup> ion to form a coordination compound, Ce<sup>3+</sup>·3CMPO. Its equilibrium constant and the enthalpy were deduced to be 10<sup>6.49</sup> and -47.29 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively.

**Key words:** CMPO; ionic liquids (ILs); Ce<sup>3+</sup>; extraction

室温离子液体(Room Temperature Ionic Liquids, RTILs)由体积相对较大的结构不对称的有机阳离子和相对较小的无机阴离子构成,在室温或近于室温下呈液态。相对于传统溶剂而言,它具有多方面的优点,如:低挥发性、低熔点、液态温度范围宽;对各类

物质具有良好的溶解能力;结构和性能具有可设计性等,进而被应用在合成、催化、分离、电解还原各个领域。近年来,对新型溶剂的探索比较热门,而离子液体克服了传统有机溶剂在使用中的缺点,非常适合于做分离提纯的溶剂<sup>[1-2]</sup>。Dai 等<sup>[3]</sup>研究了离子液

收稿日期:2011-10-09。收修改稿日期:2011-11-16。

国家自然科学基金(No.20973192,11079007)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail:wuguozechong@sinap.ac.cn

体作为稀释剂时,冠醚对碱金属和碱土金属的萃取行为,发现其萃取率远高于相同条件下以传统有机试剂作为稀释剂所达到的萃取率。Turanov 等<sup>[9]</sup>研究了离子液体中有机磷对稀土元素的萃取,并得到了与之类似的结论。Visser 等则对疏水性的离子液体  $C_n\text{mimPF}_6$  进行了改性,合成出一类新型的功能性离子液体,用于从水中萃取金属离子  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$ <sup>[5]</sup>。

离子液体在铜系及稀土元素的分离应用中也具有极大的实际意义。早在 1998 年, Freemantle 等<sup>[6]</sup>就报道了在离子液体  $[\text{BPy}][\text{NO}_3]$  中溶解铀的方法,并指出若在传统的 PUREX 流程中改用离子液体作为稀释剂,将会大力改善目前的核燃料后处理体系。另一方面, Chaumont 等<sup>[7]</sup>通过 RDFs 法研究了  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  在离子液体  $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$  和  $[\text{EMI}][\text{TCA}]$  中的溶剂化行为,为离子液体作稀释剂的萃取研究提供了微观上的依据。Nakashima 等<sup>[8-9]</sup>用  $C_4\text{mimPF}_6$  和  $C_4\text{mimNTf}_2$  作溶剂,利用 CMPO 从硝酸盐溶液中萃取  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  等金属离子,得到的萃取效率比用正十二烷作溶剂的体系高很多,并推算出金属离子与萃取剂的反应配比为 1:3,但对于高温下的反应体系却未做探讨。Cocalia 等<sup>[10]</sup>比较了  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  以及  $\text{Eu}^{3+}$  在正庚烷和 1-癸基-3-甲基咪唑双三氟甲磺亚酰胺中的萃取行为,利用 EXAFs 表征了该环境下金属离子的配位结构,并首次指出在这两种稀释剂中金属离子的配位环境是相同的。Billard 等<sup>[11]</sup>也对离子液体在铜系、镧系及裂变元素萃取分离方面的应用进行了详细的综述。沈兴海等更是对离子液体在金属离子(碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土、铜系、核燃料后处理中的铀、钷及裂变产物等)萃取分离方面的应用进行了全面的总结,并展望了其发展及应用前景<sup>[12]</sup>。也有一些学者研究了单一的离子液体-金属离子体系的反萃行为,如 Wei 等<sup>[13]</sup>指出,对于  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  与离子液体形成的螯合物,通过调节萃取体系的 pH 值,就能将金属离子反萃到水相,回收率高且实现了离子液体的回收再利用。但对于含有萃取剂的离子液体的回收利用研究则少见报道<sup>[14]</sup>。

铈是自然界中丰度最高的稀土元素,离子液体中  $\text{Ce}^{3+}$  的萃取研究具有一定的代表性。本文以 CMPO 为萃取剂,考察了其在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐  $\text{BmimPF}_6$ 、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺亚酰胺盐  $\text{BmimNTf}_2$  中萃取分离铈(III)的可行性。研究了硝酸浓度、金属离子浓度、盐析剂、萃取

剂浓度、温度等对萃取性能的影响,并讨论了离子液体作为溶剂时的萃取机理,以期为乏燃料后处理提供一定的实验依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂:离子液体  $\text{BmimPF}_6$ (1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,99%) 和  $\text{BmimNTf}_2$ (1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺亚酰胺盐,99%),上海成捷化学有限公司;CMPO(辛基(苯基)-*N,N*-二异丁基氨基甲酰基甲基氧化膦,97%),上海百灵威化学技术有限公司;邻苯二甲酸氢钾(基准试剂), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,正庚烷,偶氮氯磷 III 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:U-3900 紫外-可见光谱仪,日本 HITACHI 公司;PURELAB Classic 超纯水仪(三重去离子水),英国 VWS 公司;SHZ-88A 往复式水浴恒温振荡器(恒温精度:0.1 °C);CH1006 超级恒温槽(温度波动:0.05 °C)。

### 1.2 实验步骤

取溶有  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  CMPO 的离子液体 0.5 mL 加入到离心试管中,再加入一定体积的  $\text{Ce}^{3+}$  水溶液、 $\text{HNO}_3$  和去离子水,使初始金属离子浓度为  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$  浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,两相体积比为 1:1,在  $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  下震荡至萃取平衡(约 15 min)后离心分离,取上层清液测量水相  $\text{Ce}^{3+}$  浓度(在 pH=3 的邻苯二甲酸氢钾-盐酸体系中加入偶氮氯磷 III 显色,于 680 nm 波长下进行测量),并以差减法计算出萃取到有机相中的金属离子含量。再利用以下公式计算出萃取率( $E$ )及萃取分配比( $D$ ):

$$E = \frac{C_{\text{aq}}}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{C_o}{C_{\text{aq}}} \times \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{IL}}} = \frac{(C_i - C_{\text{aq}})}{C_{\text{aq}}} \times \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{IL}}} \quad (2)$$

其中,  $C_i$ 、 $C_{\text{aq}}$  分别代表水相中  $\text{Ce}^{3+}$  的初始浓度和达到萃取平衡时的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $C_o$  代表有机相中  $\text{Ce}^{3+}$  的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $V_{\text{aq}}$  代表水相体积 (mL),  $V_{\text{IL}}$  代表离子液体体积 (mL)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀释剂对 $\text{Ce}^{3+}$ 萃取的影响

当水相  $\text{Ce}^{3+}$  初始浓度为  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , CMPO 浓度为  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 温度为  $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ , 酸度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  时,我们考察了 CMPO 在正庚烷和两种离子液体中对  $\text{Ce}^{3+}$  的萃取性能,实验结果见表 1:

表1 CMPO在不同溶剂中对Ce<sup>3+</sup>的萃取性能Table 1 Extraction efficiency of Ce<sup>3+</sup> on CMPO in different solvents

Solvent	<i>n</i> -Heptane	BmimPF <sub>6</sub>	BmimNTf <sub>2</sub>
<i>E</i> / %	0	71.01	80.02
<i>D</i>	0	2.45	4.01

由表1可知,在相同的实验条件下,离子液体体系的萃取性能远高于正庚烷体系,可能是由于离子液体的全离子环境更易于溶解Ce<sup>3+</sup>与CMPO形成的配合物<sup>[15]</sup>。相对于传统试剂而言,其较高的介电常数也使得CMPO产生了更高的萃取性能。另外,不同的离子液体体系之间差别也较大,总体而言,Ce<sup>3+</sup>在BmimNTf<sub>2</sub>体系中的萃取率要高于BmimPF<sub>6</sub>体系。

## 2.2 酸度对Ce<sup>3+</sup>萃取的影响

当水相Ce<sup>3+</sup>初始浓度为2.5 mmol·L<sup>-1</sup>,CMPO浓度为10 mmol·L<sup>-1</sup>,温度为(25±1) °C,酸度分别为0、0.001、0.01、0.1、0.5、1.0、2.0、3.0 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>时,在BmimNTf<sub>2</sub>和BmimPF<sub>6</sub>中CMPO对Ce<sup>3+</sup>的萃取率(*E*)受酸度影响如图1所示:

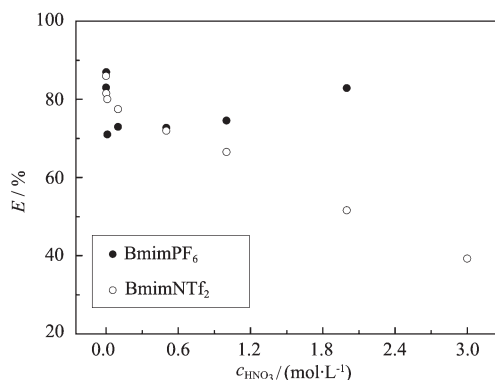
图1 酸度对萃取率*E*的影响

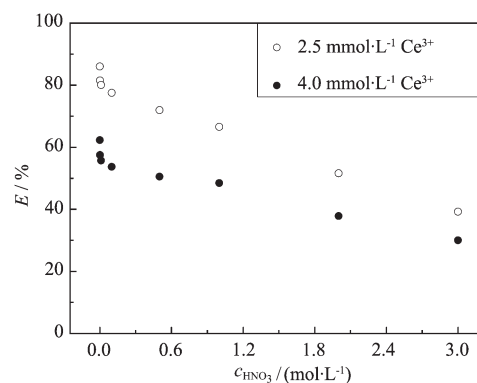
Fig.1 Effects of acidity on extracting efficiency

由图1可以看出BmimNTf<sub>2</sub>中CMPO萃取性能随酸度的增强而降低,主要原因是由于H<sup>+</sup>的竞争萃取,这与Kurahashi等学者的结论研究结果一致<sup>[9,16]</sup>。但BmimPF<sub>6</sub>中CMPO萃取性能随酸度的增强先降低后增大,这一现象与Yoon等<sup>[17]</sup>所得到的结论相反,分析原因认为前期降低是由H<sup>+</sup>竞争导致,后期升高是由于酸性条件下BmimPF<sub>6</sub>离子液体不稳定,水解会产生HF和H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,与Ce<sup>3+</sup>结合形成沉淀,导致水相中Ce<sup>3+</sup>浓度降低<sup>[18-19]</sup>。取适量沉淀利用SEM/EDS进行元素分析,可知沉淀主要成分为CeF<sub>3</sub>,以及少量的CePO<sub>4</sub>,进一步证实了导致BmimPF<sub>6</sub>离子液体中CMPO对Ce<sup>3+</sup>萃取率升高的原因。故在后期

的试验中仅考虑以BmimNTf<sub>2</sub>作为稀释剂,来研究CMPO对Ce<sup>3+</sup>的萃取性能。

## 2.3 金属离子浓度对Ce<sup>3+</sup>萃取的影响

CMPO为10 mmol·L<sup>-1</sup>,温度为(25±1) °C时,不同浓度的Ce<sup>3+</sup>在BmimNTf<sub>2</sub>中的萃取率随酸度的变化如图2所示,可以看出在金属离子浓度为2.5 mmol·L<sup>-1</sup>时,CMPO对Ce<sup>3+</sup>的萃取率随着酸度的增大而降低;当金属离子浓度升高到4 mmol·L<sup>-1</sup>时,CMPO对Ce<sup>3+</sup>的萃取率同样会随着酸度的增大而降低。且金属离子浓度为4 mmol·L<sup>-1</sup>时所得到的萃取率均低于2.5 mmol·L<sup>-1</sup>时的萃取率。故在该实验浓度范围内,金属离子浓度的增大会导致CMPO对其的萃取率降低。

图2 不同浓度Ce<sup>3+</sup>的萃取率*E*随酸度的变化Fig.2 Effects of acidity on extracting efficiency within different Ce<sup>3+</sup> concentration

## 2.4 盐析剂对Ce<sup>3+</sup>萃取的影响

水相Ce<sup>3+</sup>初始浓度为2.5 mmol·L<sup>-1</sup>,CMPO浓度为10 mmol·L<sup>-1</sup>,硝酸浓度为0.01 mol·L<sup>-1</sup>,温度为(25±1) °C时,测定LiNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>3种盐析剂及改变盐析剂浓度观察盐析剂对萃取率的影响,结果如图3所示。

实验考察了较低浓度下的盐析效应,结果表明在盐析剂浓度C=0.001~1 mol·L<sup>-1</sup>时,盐析效应不明显。而且随着NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子的浓度增大,CMPO对Ce<sup>3+</sup>的萃取率基本不变,故认为在该浓度范围内,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对萃取没有影响。考虑到经济及实用方面,对高浓度下的

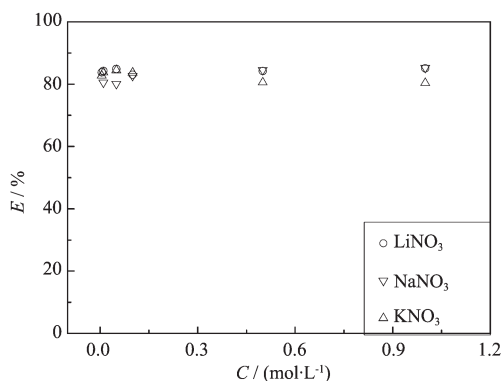
图3 盐析剂对萃取率  $E$  的影响

Fig.3 Effects of salt-out agents on extracting efficiency

盐析效应不做过多讨论。

## 2.5 萃取剂浓度对 $Ce^{3+}$ 萃取的影响

水相  $Ce^{3+}$  初始浓度为  $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 硝酸浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , CMPO 浓度范围为  $3\sim 11 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 温度为  $(25\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $Ce^{3+}$  在  $\text{BmimNTf}_2$  中的萃取分配比随 CMPO 浓度的变化如图 4 所示。

$Ce^{3+}$  的萃取分配比随 CMPO 浓度的增加而增大, 由 3.4 中的结论可知, 当  $\text{NO}_3^-$  浓度小于  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 其对萃取率无影响。Dietz 等利用 EXAFs 测定的结果也表明在离子液体体系中,  $\text{NO}_3^-$  基本上不参与共萃取<sup>[20]</sup>。故 CMPO 对  $Ce^{3+}$  的萃取反应可用以下反应式来表示:



$$K = \frac{c_{Ce^{3+} \cdot nCMPO_{(o)}}}{c_{Ce^{3+}} c_{CMPO_{(o)}}^n}$$

$$K = D / c_{CMPO_{(o)}}^n \quad (4)$$

式中  $K$  为反应平衡常数,  $D$  为分配比,  $(o)$  代表有机相, 式中均以浓度代替活度。

将(2)取对数可得到进一步的简化式:

$$\lg D = n \lg c_{CMPO_{(o)}} + \lg K \quad (5)$$

以  $\lg D - \lg c_{CMPO}$  作图, 得到斜率为 3.04 的一条直线, 由于配合比应为正整数, 因此推断 CMPO 与三价  $f$  区元素形成稳定的三配位配合物。Nakashima 等也表明无论是以传统有机试剂正十二烷烃为稀释剂, 还是选择  $\text{BmimPF}_6$  作为稀释剂, CMPO 与  $Ce^{3+}$  都是以 3:1 的配位结构存在<sup>[8-9]</sup>。张艳菊等的研究结果表明, 在氯仿做稀释剂时, 三价的镧系元素均与萃取剂 DMDHOPDA 形成三配位的配合物<sup>[21]</sup>。Siddall 等<sup>[22]</sup>也提出在萃取剂浓度很低时,  $\lg D - \lg c_{CMPO}$  的斜率代表着分子间反应系数。因此认为本实验条件下,  $Ce^{3+}$  与 CMPO 形成了一种萃合物, 萃取机理为:

由图 4 拟合所得直线的截距为 6.49, 代入(5)式可计算得萃取反应的平衡常数为  $10^{6.49}$ 。

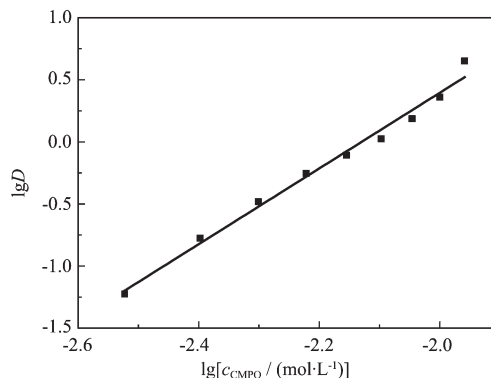
图4 CMPO 浓度对萃取分配比  $D$  的影响

Fig.4 Effects of CMPO concentration on distribution rate

此外, Radosevic 等<sup>[23]</sup>通过研究不同溶剂作用下,  $Ce^{3+}$  与 MOABP 的配位作用, 也提出了金属离子与萃取剂的配位系数在某种程度上取决于溶剂这一结论, 后期将在这一方面做进一步的研究。

## 2.6 温度对 $Ce^{3+}$ 萃取的影响

水相  $Ce^{3+}$  初始浓度为  $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , CMPO 浓度为  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 硝酸浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 改变反应温度为  $30, 40, 50, 60, 70, 80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 得到萃取分配比随温度的变化如图 5 所示:

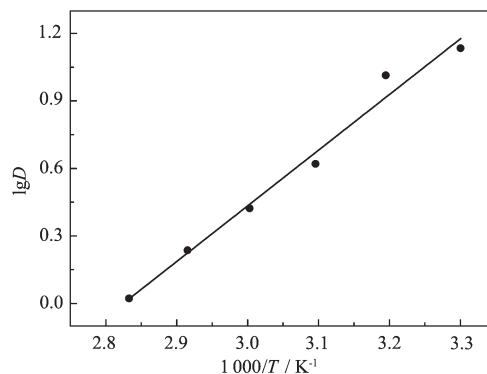
图5 温度对萃取分配比  $D$  的影响

Fig.5 Effects of temperature on distribution rate

由图 5 可知随着温度的升高, 萃取分配比降低, 这表明该反应为放热反应, 升高温度不利于反应的进行。Rout 等<sup>[24]</sup>研究了  $\text{BmimNTf}_2$  作溶剂时, 温度对 CMPO-TBP 萃取  $\text{Eu}^{3+}$  的影响, 得到的结论与本文一致, 这与以传统溶剂作为稀释剂所得到的结论是相反的<sup>[25-26]</sup>。根据 Vant Hoff 方程:

$$\left[ \frac{\partial \lg K}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_p = \frac{-\Delta H}{2.303R}$$



可推导出  $\lg D$  和  $1/T$  的函数关系式<sup>[7]</sup>,并求出相关的参数。

$$\left[ \frac{\partial \lg D}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_p = \frac{-\Delta H}{2.303R} \quad (6)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

以  $\lg D$  对  $1000/T$  作图,可得到一条斜率为 2.47 的直线,利用(6)式计算出该反应条件下的焓变为  $\Delta H = -2.47 \times 2.303 \times 8.314 \times 1000 = -47290 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -47.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将(5)式得到的  $K$  代入(7)、(8)式可计算出在 25 °C 时,该反应的吉布斯自由能变为  $\Delta G = -37.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,熵变为  $\Delta S = -34.46 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。故该反应为自发的放热反应,升高温度不利于反应的进行。

### 3 结论

以疏水性离子液体 BmimPF<sub>6</sub> 和 BmimNTf<sub>2</sub> 作为稀释剂,CMPO 对硝酸体系中 Ce<sup>3+</sup> 的萃取性能研究表明:CMPO 能从低浓度硝酸中有效萃取 Ce<sup>3+</sup>,且萃取率随酸度和金属离子浓度的增大而降低,盐析效应亦不明显。与传统试剂正庚烷相比,相同条件下,离子液体做稀释剂体现了其优越的萃取性能。萃取过程中形成三配位的配合物,反应机理为  $\text{Ce}^{3+} + 3\text{CMPO}_{(w)} \rightarrow \text{Ce}^{3+} \cdot 3\text{CMPO}_{(w)}$ ,室温下萃取反应的平衡常数为  $\lg K = 6.49$ 。该过程为放热反应,反应焓变为  $-47.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,升高温度不利于反应的进行。同时离子液体具有热稳定性好的优点,可望在核燃料循环过程中替代高温熔盐,是一种极具发展前景的溶剂。

#### 参考文献:

- [1] Huddleston J G, Willauer H D, Rogers R D, et al. *Chem. Commun.*, **1998**,**16**:1765-1766
- [2] Liu J F, Jnsson J, Jiang G B. *Trends. Anal. Chem.*, **2005**,**24**(1):20-27
- [3] Dai S, Ju Y H, Barnes C E. *J. Chem. Soc. Dalton.*, **1999**,(8):1201-1202
- [4] Turanov A N, Karandashev V K, Baulin V E. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2008**,**53**(6):970-975
- [5] Visser A E, Swatloski R P, Reichert W M, et al. *Chem. Commun.*, **2001**,(1):135-136
- [6] Freemantle M. *Chem. Eng. News*. **1998**,**76**(13):32-37
- [7] Chaumont A, Wipff G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**,**5**(16):3481-3488
- [8] Nakashima K, Kubota F, Maruyama T. et al. *Anal. Sci.*, **2003**,**19**(8):1097-1098
- [9] Nakashima K, Kubota F, Maruyama T. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**,**44**(12):4368-4372
- [10] Cocalia V A, Jensen M P, Holbrey J D, et al. *Dalton Trans.*, **2005**,(11):1966-1971
- [11] Billard I, Ouadi A, Gaillard C. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**,**400**(6):1555-1566
- [12] SHEN Xing-Hai (沈兴海), XU Chao (徐超), LIU Xin-Qi (刘新起), et al. *J. Nucl. Radio Chem. (He Huaxue Yu Fangshe Huaxue)*, **2006**,**28**(3):129-138
- [13] Wei G T, Yang Z S, Chen C J. *Anal. Chim. Acta*, **2003**,**488**(2):183-192
- [14] Hirayama N, Deguchi M, Kawasumi H, et al. *Talanta*, **2005**,**65**(1):255-260
- [15] XU Chao (徐超), SHEN Xin-Hai (沈兴海), CHEN Qing-De (陈庆德), et al. *Sci. China Ser. B (Zhongguo Kexue Huaxue)*, **2009**,**39**(11):1402-1408
- [16] Shimojo K, Kurahashi K, Naganawa H. *Dalton Trans.*, **2008**,(37):5083-5088
- [17] Yoon S J, Lee J G, Tajima H, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2010**,**16**(3):350-354
- [18] Swatloski R P, Holbrey J D, Rogers R D. *Green Chem.*, **2003**,**5**(4):361-363
- [19] Zuo Y, Liu Y, Chen Ji, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**,**47**(7):2349-2355
- [20] Dietz M L, Dzielawa J A. *Chem. Commun.*, **2001**,**46**(20):2124-2125
- [21] ZHANG Yan-Ju (张艳菊), CUI Yu (崔玉), LIU Min (刘敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(12):2047-2050
- [22] Siddall T H. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**,**26**(11):1991-2003
- [23] Radosevic J, Jagodic V, Herak M J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**,**39**(11):2053-2056
- [24] Rout A, Venkatesan K A, Srinivasan T G, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2011**,**76**(3):238-243
- [25] TIAN Xiao-Qiang (田晓强), LI Jin-Gu (李金姑), XU Rong-Qi (徐荣琪), et al. *Journary of Jinan University: Sci. & Tech. (Jinan Daxue Xuebao: Ziran Kexue)*, **2003**,**17**(3):227-229
- [26] CUI Yu (崔玉), SUN Si-Xiu (孙思修), XU Rong-Qi (徐荣琪), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(6):669-672
- [27] ZHANG Yan-Ju (张艳菊), CUI Yu (崔玉), HU Yu-Fen (胡玉芬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(4):663-667