

TODGA/[C₂mim][NTf₂]萃取 Th⁴⁺

刘 超¹ 赵 龙^{*1} 韦悦周¹ 何林峰² 唐方东²

(¹上海交通大学核科学与工程学院,核能化工实验室,上海 200240)

(²上海市计量测试技术研究院,化学与电离辐射计量技术研究所,上海 201203)

摘要: 研究了 *N,N,N',N'*-四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)溶于疏水性离子液体咪唑类离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([C₂mim][NTf₂])中对硝酸水溶液体系中四价钍离子(Th⁴⁺)的萃取行为。详细考察了接触时间、酸度、Th⁴⁺浓度、TODGA 浓度、温度对 TODGA/[C₂mim][NTf₂]体系萃取性能的影响。作为对比,我们还考察了 TODGA 在传统有机溶剂异辛烷中对 Th⁴⁺的萃取。结果表明:TODGA/[C₂mim][NTf₂]体系对 Th⁴⁺的萃取是吸热反应,且在 50 °C下,能在 5 min 内达到平衡。萃取体系随着酸度对 Th⁴⁺的萃取性能先降后增大;Th⁴⁺浓度的增大,TODGA 浓度的降低,对 Th⁴⁺的萃取性能下降。TODGA 在离子液体萃取体系中比在有机体系中有更好的 Th⁴⁺萃取效果,特别是在低酸条件下。通过萃取机理研究,推测出在低酸下萃取反应是离子交换且 TODGA 与 Th⁴⁺配比为 2:1,在高酸下萃取是中性配位。

关键词: 四价钍离子; *N,N,N',N'*-四辛基-3-氧戊二酰胺; 离子液体; 萃取

中图分类号: O658.2; O614.42

文献标志码: A

文章编号: 1001-4861(2015)01-0121-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.009

Solvent Extraction of Th⁴⁺ with TODGA in [C₂mim][NTf₂]

LIU Chao¹ ZHAO Long^{*1} WEI Yue-Zhou¹ HE Lin-Feng² TANG Fang-Dong²

(¹Nuclear Chemical Engineering Laboratory, School of Nuclear Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(²Division of Chemistry and Ionizing Radiation Measurement Technology, Shanghai Institute of Measurement and Testing Technology, Shanghai, 201203, China)

Abstract: The extraction behavior of Th⁴⁺ from nitric acid solution with *N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycolamide (TODGA) dissolved in hydrophobic ionic liquid [C₂mim][NTf₂] was studied. The effect of contact time, acidity, Th⁴⁺ concentration, TODGA concentration and temperature on the extraction performance of TODGA/[C₂mim][NTf₂] system were investigated. For comparison, the same experiment in TODGA/isooctane system was also done. The results showed that the extraction of TODGA/[C₂mim][NTf₂] system against Th⁴⁺ was endothermic reaction and could balance within 5 min at 50 °C. The extraction efficiency decreased first and then increased with the increasing of acidity and Th⁴⁺ concentration as well as decreasing of TODGA concentration. It was found that TODGA/[C₂mim][NTf₂] system had better extraction efficiency than TODGA/isooctane system especially at low acidity. The extraction mechanism was suggested that at low acidity the extraction proceed via ion exchange mechanism to a coordination compound, and the mechanism at the high acidity was neutral complex.

Key words: Th⁴⁺; *N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycolamide; ionic liquid; extraction

收稿日期: 2014-08-04。收修改稿日期: 2014-09-15。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11475112, 91126006); 上海高校特聘教授(东方学者)岗位计划资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ryuuchou@sjtu.edu.cn

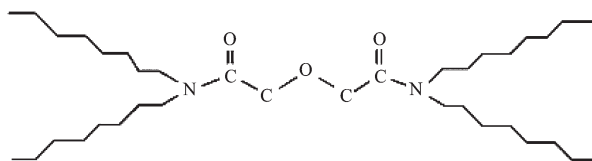
钍(^{232}Th)是一种存在于自然界中天然放射性元素,其在自然界的储量非常丰富,约为铀(U)储量的 3 倍多。 ^{232}Th 本身不易裂变,但可以通过吸收中子经过一系列的核反应($^{232}\text{Th} \rightarrow ^{233}\text{Th} \rightarrow ^{233}\text{Pa} \rightarrow ^{233}\text{U}$)生成人工易裂变核素 ^{233}U , 具有很好的核性能。因此, ^{232}Th 可能在未来有效地克服铀资源的不足,使其在核能方面有很广阔的应用前景。

目前,钍的分离方法主要有色谱萃取法、液液萃取法^[1-4]等。色谱萃取法具有占地少,易操作等优点,但是也存在萃取时间长、吸附容量低、色谱柱制备困难等缺点;而液液萃取法由于具有快速,选择性好和高容量等优点,是目前分离工艺中最常使用的方法。但是,液液萃取体系中,使用的稀释剂多为有机溶剂,使用中会存在一定的安全性问题,特别是会出现易劣化,溶解性和溶剂挥发等问题。因此稀释剂的选择对液液萃取体系来说很重要。

室温离子液体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。相对于传统有机溶剂而言,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;结构具有可设计性等,被广泛应用于催化合成、液液萃取分离、电化学等各个领域。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^[5-6]。近年来,离子液体在萃取分离方面的研究也广受关注。以离子液体作为液液萃取体系的稀释剂,与不同的萃取剂组成的萃取体系对金属离子萃取的相关研究已有很多报道。黄磊等^[7]研究了辛基(苯基)-N,N-二异丁基氨甲酰基甲基氧化膦 CMPO-离子液体体系对 Ce^{3+} 的萃取,发现其萃取效率远高于相同条件下以传统有机溶剂作为稀释剂的萃取效率。Dai 等^[8]研究了离子液体作为稀释剂时,冠醚对碱金属和碱土金属的萃取行为,同样的也发现其萃取效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效率;Turanov 等^[9]研究了离子液体中有机磷对稀土元素的萃取,并得到了一些类似的结论。Billard 等^[10]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^[11]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、钚及裂变产物等)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^[12]。

萃取剂是影响液液萃取性能的重要因素。 N,N,N',N' -四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)由 C、H、O、N 4

种元素构成,可被称为“绿色萃取剂”。TODGA 自 2001 年问世以来就受到人们的广泛关注,并由于其对铜系、镧系元素的优异萃取性能而受到广泛的关注。Sugo 等^[13]研究了 TODGA 的水解性和其辐射稳定性,研究表明常温下 TODGA 在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸时很稳定。Zhu 等^[14]以正十二烷作萃取溶剂,TODGA 为萃取剂对元素周期表中的 75 种元素进行了萃取,发现其对大多数元素都有很好的萃取效果。Shimojo 等^[15]研究了用 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (咪唑类离子液体)和异辛烷为萃取溶剂,利用 TODGA 从硝酸溶液中萃取铜系元素,结果表明离子液体体系的萃取效率远高于异辛烷体系。



Scheme 1 Molecular structure graph of TODGA

以 TODGA 为萃取剂的研究很多,但是将其应用于离子液体体系对钍的萃取分离尚无报道。故本文以 TODGA 为萃取剂,研究了其在离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐 ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$) 中萃取 Th^{4+} 的可行性,考察了萃取时间、硝酸浓度、金属离子的浓度、萃取剂浓度、温度等对萃取性能的影响,并探究了离子液体作为稀释剂时对 Th^{4+} 的萃取机理。本文的实验结果,期望能为钍矿资源的湿法冶金分离和今后钍基核燃料的循环利用提供新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐,99%), 购于中国林州科能材料科技有限公司;TODGA(N,N,N',N' -四辛基-3-氧戊二酰胺,96.39%), 购于北京红惠新医药科技有限公司,结构式见 Scheme 1;异辛烷(isooctane)购于国药化学试剂有限公司; $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 购于国药化学试剂有限公司。所有试剂使用前均未进行纯化。

仪器:ICP-AES7510 电感耦合等离子体-原子发射光谱仪,日本 SHIMADZU 公司;SA-2100E 纯水仪,日本 EYELA 公司;NTS-4000C 往复式水浴恒温振荡器,日本 EYELA 公司;H-1600A 离心机,上海

利鑫坚离心机有限公司;MIC 研究级离子色谱,瑞士万通中国有限公司。

1.2 实验方法

取 10 mmol·L⁻¹ TODGA/[C₂mim][NTf₂]和 10 mmol·L⁻¹ TODGA/isooctane 各 1 mL 分别加入到离心管,再加入事先配好的 1 mmol·L⁻¹ Th⁴⁺硝酸溶液 1 mL,在恒温振荡器中(25±1)℃下震荡至萃取平衡后离心分离,取清液 0.5 mL 定容至 25 mL 容量瓶,然后使用 ICP-7510 测量。再利用以下公式计算出萃取分配比(*D*)和萃取率(*E*):

$$D = \frac{C_0}{C_{aq}} \times \frac{V_{aq}}{V_o} = \frac{C_i - C_{aq}}{C_{aq}} \times \frac{V_{aq}}{V_o} \quad (1)$$

$$E = \frac{C_{aq}}{C_i} \times 100\% \quad (2)$$

其中,*C_i*、*C_{aq}* 分别代表水相中 Th⁴⁺的初始浓度和达到萃取平衡时的浓度 (mol·L⁻¹),*C_o* 代表有机相中 Th⁴⁺的浓度(mol·L⁻¹),*V_{aq}* 代表水相体积(mL),*V_o* 代表离子液体体积(mL)。

2 结果与讨论

2.1 萃取动力学

萃取平衡时间是萃取实验的一个重要的参数,本实验首先考察了在硝酸浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 时在 25 和 50℃的萃取动力学。实验结果如图 1 所示:在 25℃时萃取实验在大约 90 min 达到平衡,而当温度提高至 50℃时在 5 min 内即可达到萃取平衡且其萃取效率要大于 25℃的萃取效率;温度的升高使萃取速度和萃取效率均增加,这与 TODGA/[C₂mim][NTf₂]体系萃取热力学有关,可能是因为该萃取反应为吸热反应,在后面我们将进行详细验证和阐述。

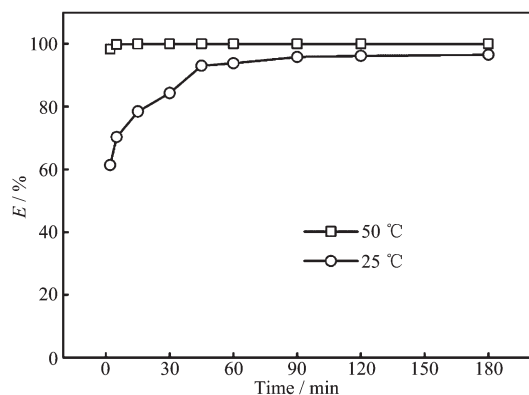


图 1 两种温度下接触时间对 Th⁴⁺的萃取性的影响
Fig.1 Effect of contact time on extraction of Th⁴⁺ at different temperature

2.2 酸度、稀释剂种类对 Th⁴⁺萃取的影响

首先考察了酸度对 TODGA/[C₂mim][NTf₂] 体系和 TODGA/isooctane 体系的对 Th⁴⁺萃取性能的影响,实验结果如图 2 所示。结果表明,TODGA/isooctane 体系的萃取效率随着酸度增加而升高;在 TODGA/[C₂mim][NTf₂]体系中随酸度的增加,萃取效率先降低后上升,但其萃取效率整体高于 TODGA/isooctane 体系。在低酸度的实验条件下,TODGA/[C₂mim][NTf₂]体系的萃取性能远高于 TODGA/isooctane 体系,可能是由于离子液体在全离子环境更容易溶解 Th⁴⁺与 TODGA 形成的配合物^[16];相对于传统的有机溶剂而言,其较高的介电常数(12±0.4)也使得 TODGA 产生了更高的萃取性能。

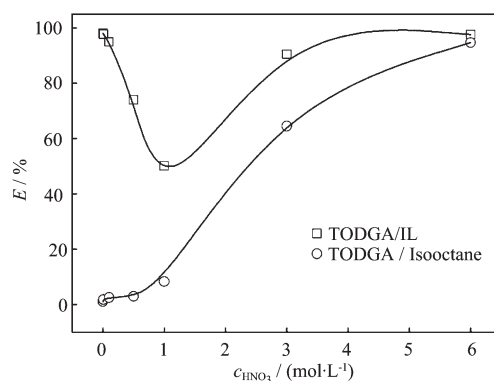


图 2 酸度对萃取率 *E* 的影响

Fig.2 Effects of acidity on extracting efficiency

由图 3 可以看出,随着酸度的增加且在硝酸浓度小于 1 mol·L⁻¹ 时,在[C₂mim][NTf₂]中 TODGA 的萃取性能随酸度的增强而降低,这主要是由于 H⁺参与竞争萃取,这与许多学者的研究结果一致^[17];在硝酸浓度大于 1 mol·L⁻¹ 时,在[C₂mim][NTf₂]中 TODGA 的萃取性能随酸度的增强而增大,这一现象与 Billard

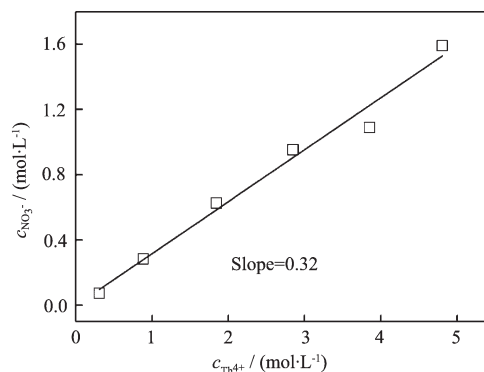
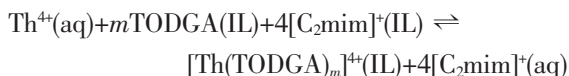


图 3 酸度对 Th⁴⁺在有机相中浓度的影响

Fig.3 Effect of nitrate concentration on Th⁴⁺ concentration in organic phase

的结论一致:随酸度的增加萃取效率先降后升^[18],原因可能是萃取机理发生了变化,后面将详细叙述。在硝酸浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,此时离子交换由于受到 H^+ 的竞争而减少,而此时的中性配位由于酸度较低反应的也不多,所以综合结果就是,在此时萃取效果最差。

综上所述,在低酸和高酸实验条件下,萃取反应的机理是不同的。低酸下萃取机理以离子交换为主:



高酸下的反应机理主要是中性配位:



为了考察离子液体体系下的萃取机理,在 TODGA 浓度为 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在纯水中 Th^{4+} 浓度为 $1, 2, 3, 4, 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 实验条件下,分别通过离子色谱以及 ICP 考察了萃取后进入离子液体相的 NO_3^- 以及 Th^{4+} 浓度,并拟合得到 NO_3^- 与 Th^{4+} 进入离子液体相的配位数,见图 3。结果显示拟合斜率为 0.32,这说明 Th^{4+} 主要以离子交换形式进入离子液体相;同时也说明在低酸度的萃取机理是既有离子交换又有中性配位,且以离子交换为主导,与之前推测的结果一致。

2.3 金属离子的浓度对 Th^{4+} 萃取的影响

TODGA 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, 酸度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 时,不同浓度的 Th^{4+} 在 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中的萃取率随酸度的变化如图 4 所示,可以看出在 Th^{4+} 离子浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TODGA 对 Th^{4+} 的萃取率随着酸度的增大先降低后增加;当 Th^{4+} 离子浓度升高到 $2, 4, 8, 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TODGA

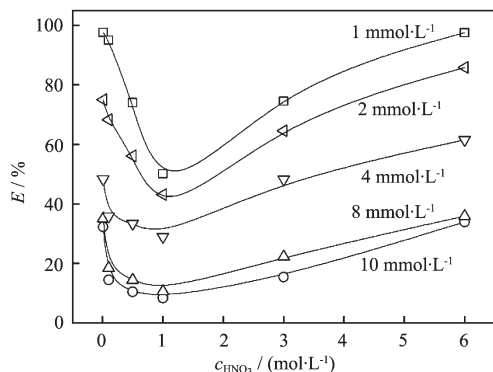


图 4 不同浓度的 Th^{4+} 萃取率 E 随酸度的变化

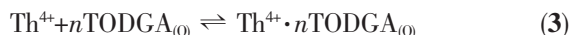
Fig.4 Effects of acidity on extracting efficiency within different concentration of Th^{4+}

对 Th^{4+} 的萃取率会同样的随着酸度的增大先降低后增加,即不同浓度的 Th^{4+} 萃取率随酸度的变化趋势是一致的。当 Th^{4+} 离子浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时在不同酸度所得萃取率均为最大,且随着 Th^{4+} 离子浓度的增加萃取率在不断地降低。原因是当 TODGA 的浓度一定时,其所能萃取的金属离子的量也是有限的,所以金属离子的浓度增加会导致其萃取效率下降。故在该实验浓度范围内,金属离子浓度的增大会导致 TODGA 对其的萃取率降低。

2.4 萃取剂浓度对 Th^{4+} 萃取的影响

Th^{4+} 初始浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 酸度为 $0.01, 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$, TODGA 浓度为 $1, 2, 3, 4, 5, 6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时。可以看出 Th^{4+} 在 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中的萃取效率随 TODGA 浓度的增大而不断地增加。 Th^{4+} 的初始浓度保持不变时,萃取剂 TODGA 浓度增加会促进 Th^{4+} 的萃取。

Th^{4+} 在 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中的萃取分配比随 TODGA 浓度的变化如图 5 示; Th^{4+} 的萃取分配比随着 TODGA 浓度的增加而增大。Dietz 等^[19]用 EXAFs 表明在离子液体体系中,在低酸下 NO_3^- 基本上不参与萃取。故 TODGA 对 Th^{4+} 的萃取反应可用以下反应式来表示:



$$K = c_{\text{Th}^{4+} \cdot n\text{TODGA}_{(O)}} / (c_{\text{Th}^{4+}} c_{\text{TODGA}_{(O)}}^n)$$

$$K = D / c_{\text{TODGA}_{(O)}}^n \quad (4)$$

以上公式中 K 为反应的平衡常数, D 为分配比, (O) 代表有机相, 式中 c 均表示浓度。

将(4)取对数可得到简化式:

$$\lg D = n \lg c_{\text{TODGA}_{(O)}} + \lg K \quad (5)$$

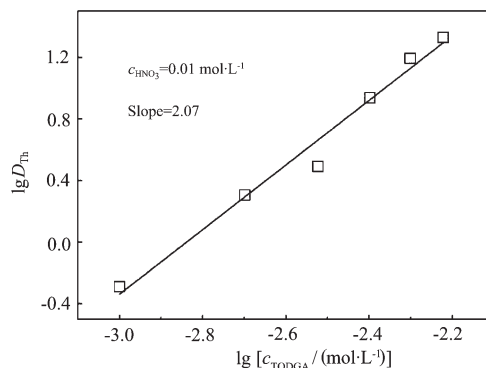


图 5 TODGA 浓度对萃取分配比 D 的影响

Fig.5 Effects of TODGA concentration on distribution ratio

如图 5 所示:在 0.01 mol·L⁻¹ HNO₃ 浓度时 lgD 对 lg $c_{\text{TODGA}_{(0)}}$ 作图得一条斜率为 2.07 的直线,由于配位比为整数,因此可以认为 TODGA 与 Th⁴⁺配位比为 2:1。Siddall 等^[20]认为在萃取剂浓度很低时 lgD- $\lg c_{\text{TODGA}_{(0)}}$ 的斜率代表着分子间反应系数。因此认为本实验条件下 Th⁴⁺与 TODGA 形成一种配合物,萃取反应的机理为:Th⁴⁺+2TODGA→[Th(TODGA)₂]⁴⁺。

同理,如图 6 所示:在 6 mol·L⁻¹ HNO₃ 浓度时 lgD 对 lg $c_{\text{TODGA}_{(0)}}$ 作图得一条斜率为 1.95 的直线,由于配位比为整数,因此可以认为 2 个 TODGA 与四价的钍形成稳定螯合物:[Th(TODGA)₂](NO₃)₄。

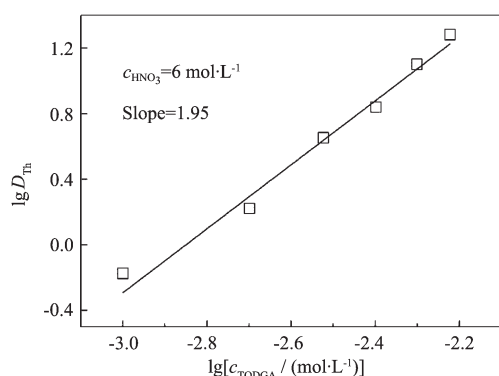


图 6 TODGA 浓度对萃取分配比 D 的影响

Fig.6 Effects of TODGA concentration on distribution ratio

2.5 温度对 Th⁴⁺萃取的影响

水相 Th⁴⁺初始浓度为 1 mmol·L⁻¹, 酸度为 0.01 mol·L⁻¹ HNO₃ 时,TODGA 浓度为 10 mmol·L⁻¹,反应温度为 30、40、50、60、70 °C,得到萃取分配比随温度的变化如图 7 所示:

由图 5 可知随着温度的升高,萃取分配比升高,这表明该反应为吸热反应,升高温度利于反应的进行。根据 Vant Hoff 方程:

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

可推导出 lgD 和 1/T 的函数关系式^[21]:

$$\left[\frac{\partial \lg D}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \frac{-\Delta H}{2.303R} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

在 0.01 mol·L⁻¹ HNO₃ 的反应条件下以 lgD 对 1 000/T 作图,可得到一条斜率为-5.46 的直线,利用 (7)式可计算出在 0.01 mol·L⁻¹ HNO₃ 的反应条件下

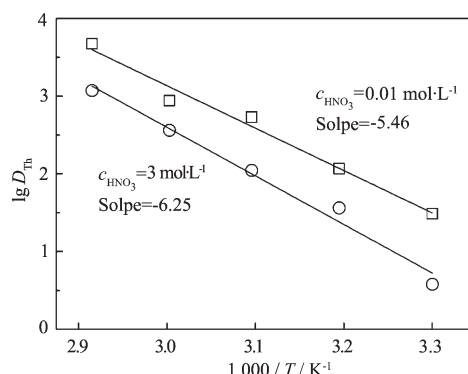


图 7 温度对萃取分配比 D 的影响

Fig.7 Effect of temperature on distribution ratio

的焓变 $\Delta H = -(-5.46) \times 2.303 \times 8.314 \times 1\,000 = 105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将(5)得到的 K 代入(8)、(9)式可计算出在 25 °C 时,该反应的吉布斯自由能变 $\Delta G = -14.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,熵变 $\Delta S = 356 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。此条件下该反应为吸热反应,升高温度有利于反应的进行,与之前的推测一致。

在 HNO₃ 3 mol·L⁻¹ 的反应条件下以 lgD 对 1 000/T 作图,可得到一条斜率为-6.25 的直线。同理可得:在此反应条件下的焓变 $\Delta H = 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可计算出在 25 °C 时,该反应的吉布斯自由能变为 $\Delta G = -13.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,熵变 $\Delta S = 448 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。此条件下该反应为吸热反应,升高温度有利于反应的进行。综上所述整个反应均为吸热反应,升高温度有利于反应的进行。

3 结 论

以离子液体[C₂mim][NTf₂]作为稀释剂,TODGA 对硝酸体系中 Th⁴⁺的萃取性能研究结果表明:TODGA 既可以从低浓度硝酸中有效的萃取 Th⁴⁺,也能从高浓度的硝酸中有效的萃取 Th⁴⁺,且随酸度的增加萃取率先降低而后增大;金属离子浓度增大时,萃取率降低。与传统的有机溶剂异辛烷相比,在相同的实验条件下,以离子液体作为稀释剂的体系具有更好的萃取性能。在低酸下萃取过程形成两配位的配合物,反应机理:Th⁴⁺(aq)+2TODGA(IL)+4[C₂mim]⁺(IL) ⇌ [Th(TODGA)₂]⁴⁺(IL)+4[C₂mim]⁺(aq);在高酸度下反应机理:Th⁴⁺(aq)+4NO₃⁻(aq)+2TODGA(IL) ⇌ [Th(TODGA)₂](NO₃)₄(IL)。在低酸室温下萃取反应的平衡常数 lgK=2.24,且该反应为吸热反应,反应的 $\Delta H = 105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,在高酸下 $\Delta H = 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,也是吸热反应。所以,温度升高有利于反应的进行,且萃

取的效率和速度都会增加,有利于实际应用。

参考文献:

- [1] Pathak P N, Veeraraghavan R, Manchanda V K. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1999**,**1**:15-18
- [2] Nasab M E, Sam A, Milani S A. *Hydrometallurgy*, **2011**,**106**: 141-147
- [3] Nasab M E, Milani S A, Sam A. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2011**,**288**:677-683
- [4] Nasab M E. *Fuel*, **2014**,**106**:595-600
- [5] Huddleston J G, Willauer H D, Rogers R D, et al. *Chem. Commun.*, **1998**,**16**:1765-1766
- [6] Liu J F, Jnsson J, Jiang G B. *Trends Anal. Chem.*, **2005**,**24** (1):20-27
- [7] HUANG Lei (黄磊), HUANG Wei (黄卫), FU Hai-Ying (付海英), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**4**:669-673
- [8] Dai S, Ju Y H, Barnes C E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**,**(8)**:1201-1202
- [9] Turanov A N, Karandashev V K, Baulin V E. *Russ. Inorg. Chem.*, **2008**,**53**(6):970-975
- [10] Visser A E, Swatloski R P, Reichert W M, et al. *Chem. Commun.*, **2001**,**(1)**:135-136
- [11] SHEN Xing-Hai (沈兴海), XU Chao (徐超), LIU Xin-Qi (刘新起), et al. *J. Nucl. Radio Chem.*(核化学与放射化学), **2006**,**28**(3):129-138
- [12] Hirayama N, Deguchi M, Kawasumi H, et al. *Talanta*, **2005**,**65**(1):255-260
- [13] Sugo Y, Sasaki Y, Tachimori S. *Radiochim. Acta*, **2002**,**90**: 161-165
- [14] Zhu Z X, Sasaki Y, Suzuki H, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, **527**:163-168
- [15] Arijit S, Prasanta K, Mohapatra, et al. *Dalton Trans.*, **2012**, **14**:6970-6979
- [16] XU Chao (徐超), SHEN Xin-Hai (沈兴海), CHEN Qing-De (陈庆德), et al. *Sci. China Ser. B: Chem.*(中国科学:化学), **2009**,**39**(11):1402-1408
- [17] Shimojo K, Kurahashi K, Naganawa H. *Dalton Trans.*, **2008**, (37):5083-5088
- [18] Billard I, Ouadi A, Gaillard C. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**: 6203-6212
- [19] Dietz M L, Dzielawa J A. *Chem. Commun.*, **2001**,**46** (20): 2124-2125
- [20] Siddall T H. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**,**26** (11):1991-2003
- [21] ZHANG Yan-Ju (张艳菊), CUI Yu (崔玉), HU Yu-Fen (胡玉芬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**,**26**(4):663-667