进展评述

离子液体萃取分离铀(Ⅵ)的研究进展

康海涛 谢宗波* 袁仁涛 乐长高*

(东华理工大学应用化学系 南昌 330013)

摘 要 本文对近十余年来离子液体萃取分离 U(Ⅵ)的研究进展进行了综述，主要从离子液体为萃取稀释剂及目标专一性离子液体为萃取剂兼稀释剂两个方面进行总结。

关键词 离子液体 萃取分离 铀(Ⅵ)

Progress of Ionic Liquids in Extraction and Separation of Uranium (Ⅵ)

Kang Haitao, Xie Zongbo*, Yuan Rentao, Le Zhanggao*

(Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Nanchang 330013)

Abstract In this paper, the progress in ionic liquids extraction and separation of uranium (Ⅵ) in recent ten years is summarized from two main aspects, that is, ionic liquids acting as diluter, and task specific ionic liquids acting as extraction agent and diluter.

Keywards Ionic liquids, Extraction and separation, Uranium (Ⅵ)

离子液体(ILs)是一类新型的有机盐，以液态的形式存在，其熔点低于 100℃。顾名思义，ILs 完全是由阴阳离子组成，阳离子为较大的有机离子，例如：咪唑类、*N*-烷基吡啶类、季铵盐类等；阴离子为有机或无机离子，例如：卤离子、六氟磷酸根($[PF_6^-]$)、双三氟甲基磺酰亚胺离子($[NTf_2^-]$)等。ILs 有其独特的物理化学性质，例如，宽泛的液态范围，在 0～300℃、甚至高达 400℃时仍为液体；与传统的易挥发性有机化合物相比，ILs 几乎没有蒸汽压，化学稳定性高，热稳定性强，不易燃，离子电导率高，电化学势窗口宽。因此，ILs 在各种物理化学过程中作为溶剂、助催化剂以及萃取剂被广泛地研究和应用[1,2]。

萃取作为一种良好的分离技术被广泛地应用于各种工程中，它是一种高效节能技术，通过使用两种互不相溶的两相(传统上是有机相和水相)来达到最佳的分离效果。然而，许多有机溶剂具有毒性、易燃性、易挥发性等缺点。ILs 因其稳定性、难挥发性、可调的溶解性及极性，被视为一种理想的替代品，可以改善常规分离技术的安全性和环保性。ILs 的亲水性和疏水性取决于阴阳离子的结构，而阴离子似乎在决定 ILs 与水的相溶性方面发挥着更重要的作用。基于 PF_6^-和 NTf_2^-类 ILs 的疏水性，在大多 ILs 的萃取分离应用中，它们是阴离子部分的最佳选择，从而作为溶剂与水形成双相体系[2]。

在核燃料再处理以及放射性废物处置工业中，ILs 得到了广泛的应用，用于萃取金属离子，特别是 f-区元素。早在 20 世纪末，Huddleston 及其合作者[3~5]就多次报道了 ILs 从核废料中分离裂变产物和锕系元素的研究。一些研究者[5~7]利用冠醚/ILs 体系萃取 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs；ILs 作为稀释剂，利用锕系类萃取剂萃取分离 f-区元素[8]。相同条件下，ILs 为稀释剂的萃取效率明显高于常规稀释剂。为了进一步提高萃取效率，增强对金属离子的目标选择性，以及解决萃取剂与有机相不相溶的问题，将一些特定功能的原子

康海涛 男，25 岁，硕士生；*联系人，乐长高 男，博士，教授，主要从事功能化离子液体的合成及应用研究。E-mail: zhgle@ecit.cn

国家自然科学基金项目(21262002，21462001，21465002)、江西省自然科学基金项目(20122BAB203006，20142BAB203008)、江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD12006，KJLD14050)和江西省教育厅科技项目(GJJ13468，GJJ14466)资助

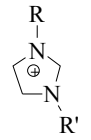
2014-10-01 收稿，2014-11-18 接受

或基团嫁接到原有 ILs 阳离子环上，于是产生了新型功能化 ILs。功能化 ILs 又叫目标专一性 ILs(Task Specific Ionic Liquids，TSILs)，是在普通 ILs 上引入特定的官能团，从而使所得的新盐附加一种以特定方式与可溶性底物相互作用的能力[9]。TSILs 可替代常规的萃取剂/稀释剂萃取体系来实现对金属离子的高效、高选择性萃取分离。

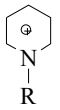
ILs 也许是所有溶剂中最为复杂的溶剂，它们能够实现溶质之间相互作用的各种可能性[10]；并且可溶解多种有机和无机化合物，也可被设计为与水及有机溶剂相溶或者不相溶的特异性液体。因此，ILs 非常适合作萃取稀释剂，而 TSILs 具备做萃取剂兼稀释剂的特性。将 ILs 用于铀(Ⅵ)的萃取分离研究始于本世纪初，本文将近十余年来 ILs 在铀酰离子萃取分离中的研究进展进行了综述。

1 ILs 作为萃取稀释剂

首先将 ILs 作为铀萃取分离稀释剂的研究概况进行总结，可分为咪唑类、季铵盐类以及其他类离子液体等多种。

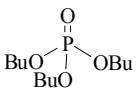

咪唑类离子液体

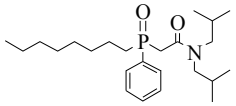
季铵盐类离子液体

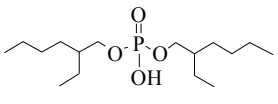

吡啶类离子液体

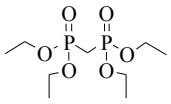
1.1 咪唑类 ILs

咪唑类 ILs 作为稀释剂广泛地应用于 U(Ⅵ)的萃取分离中，但萃取剂种类不同，其萃取行为和萃取效果也差异显著。常见萃取剂有磷酸三丁酯类、酰胺类、氧戊二酰胺类以及其他类。


TBP


CMPO


HDEHP


TEMBP

磷酸三丁酯类萃取剂

1.1.1 磷酸三丁酯类萃取剂 f-区离子的萃取分离是核燃料后处理的重要研究内容，而 ILs 的应用也逐步成为研究的热点。2002 年，Visser 等[8]用六氟磷酸 1-丁基-3-甲基咪唑鎓([Bmim]PF_6)作为萃取稀释剂，CMPO 和 TBP 作为萃取剂，从硝酸水溶液中萃取铀酰离子。通过对比 0.1 mol/L CMPO + 1 mol/L TBP/[Bmim]PF_6、0.1 mol/L CMPO/[Bmim]PF_6 以及 0.1 mol/L CMPO + 1 mol/L TBP/正十二烷(*n*-DD)三种体系发现，萃取分配比(*D*)依次降低 1 个数量级，且都随着水相硝酸浓度的增加而增大；但 IL 的阴离子部分 PF_6^-对硝酸的稳定性欠佳，高酸度(8 mol/L HNO_3)下会被氧化成 PO_4^{3-}；此外，CMPO 在[Bmim]PF_6 中的溶解度较低，限制了其萃取效率。随后，Giridhar 等[11]研究了 1.1 mol/L TBP/[$C_n$mim]PF_6 ($C_n$mim:六氟磷酸 1-烷基-3-甲基咪唑鎓)体系对铀的萃取行为，探讨了 TBP/[Omim]PF_6 (Omim: 六氟磷酸 1-辛基-3-甲基咪唑鎓)和 TBP/[Bmim]PF_6 两种体系对铀酰离子的萃取影响，并探究了 *D* 值分别与水相硝酸浓度、铀酰离子浓度和体系温度 3 个变量的函数关系。结果表明，在所研究的硝酸浓度范围(0.01～8 mol/L)内，1.1 mol/L TBP/[Bmim]PF_6 体系对铀酰离子的 *D* 略高于 1.1mol/L TBP/[Omim]PF_6 体系；*D* 值同样随着硝酸浓度的增加而增大，但随铀酰离子浓度的增加和体系温度的升高而减小；[Omim]PF_6 在硝酸中的溶解性比[Bmim]PF_6 低 2～3 倍，且萃取铀酰离子的焓变值更小，这是因为在[Omim]PF_6 相中质子化程度较低，粘度较大。后来，褚泰伟等[12]也以[Bmim]PF_6 和[Omim]PF_6 为稀释剂，TBP 为萃取剂，探索从硝酸介质中萃取铀酰离子，得到了相似的结果，但相同条件下比异戊烷为稀释剂的效果差；同时对反萃过程也进行了探究，通过柠檬酸、磺基水杨酸、碳酸胍 3 种反萃剂的比较发现，碳酸胍的反萃效果最好；进行循

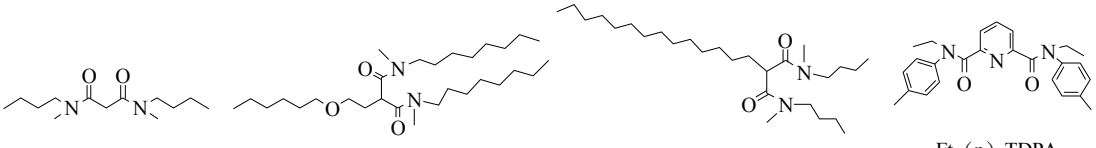
环利用发现，TBP/[Bmim]PF_6 体系在第二次循环就出现了反相，而 TBP/[Omim]PF_6 体系却没有反相现象。随后，Giridhar 等[13]又系统地研究了硝酸介质中，1.1 mol/L TBP/[Bmim]PF_6 体系对铀的萃取行为；与 TBP/*n*-DD 体系相比较，两体系的 *D* 值都随硝酸浓度(0.01～4 mol/L)的增加而增加，但硝酸浓度大于 4 mol/L 时，1.1mol/L TBP/[Bmim]PF_6 体系的 *D* 值继续升高，而 1.1 mol/L TBP/*n*-DD 体系的 *D* 值则下降；同时，探究到两体系铀酰溶剂化物的化学计量学系数一样，IL 相的萃取物皆为 $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$。

此外，也有用 ILs 直接从硝酸介质中萃取铀的报道。Kolarik[14]系统研究了单独用 ILs 从硝酸铀酰水溶液中萃取 U(Ⅵ)的行为。常见的离子液体[C_4mim]PF_6 和[C_8mim]PF_6 等在从硝酸水溶液中萃取铀酰离子的过程中并不是完全惰性的，也会萃取铀酰离子；硝酸浓度大于 1 mol/L 时，*D* 值随着硝酸浓度的增加而逐渐增大，[C_4mim]NTf_2 和[C_8mim]NTf_2 也是同样的情况；在某种程度上，PF_6^-类 ILs 略优于 NTf_2^-类 ILs；[C_4mim]PF_6 和[C_8mim]PF_6 对铀酰离子的萃取能力相差无几，但[C_8mim]NTf_2 对铀酰离子的萃取能力却强于[C_4mim]NTf_2。2008 年，Giridhar 等[15]接着探究利用直接电沉积法从 IL 相反萃分离 U(Ⅵ)，通过循环伏安法在玻碳电极上研究了 1.1 mol/L TBP/[Bmim]PF_6 体系中硝酸铀酰溶液的电化学行为；通过调控电势电解 IL 相中 U(Ⅵ)，得到了一种黑色 U(Ⅳ)氧化物沉淀，通过加热或空气中暴露得到 U(Ⅳ)和 U(Ⅵ)的混合物；电沉积后，IL 相可以再循环利用；其中，IL 既充当了稀释剂从水相萃取铀到 IL 相，又作为电解介质沉积出铀的氧化物，这都是 ILs 所特有的物理化学性质决定的。硝酸介质中，TBP/*N*,*N*'-二烷基咪唑类 ILs 体系对铀酰离子的分离机理是由 Dietz 等[16]报道的，有力证明了 IL 相中性络合物 $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$ 的存在；研究结果同时表明，随着水相中硝酸浓度的增加，萃取机理是从离子交换机理向络合物参与的中性 UO_2-TBP-NO_3 络合物机理转变；值得注意的是，如果改变 ILs 中咪唑鎓上烷基的链长，使其疏水性增强，那么硝酸基络合物的中性萃取机理将是主要的萃取机理，且不随水相中硝酸浓度的变化而变化。几年后，Billard 等[17]系统研究了硝酸介质中，TBP/[Bmim]Tf_2N 体系对铀酰离子的萃取行为，*D* 值与 TBP 及 HNO_3 的初始浓度成函数关系；硝酸的初始浓度小于 1.5 mol/L 时，萃取机理为阳离子交换机理($[UO_2(TBP)_2]^{2+}$与 $Bmim^+$和 H^+)，硝酸的初始浓度大于 1.5 mol/L 时，为阴离子交换机理($[UO_2(NO_3)_3(TBP)_2]^-$与 Tf_2N^-)；无论实验条件如何，中性萃取物 $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$ 都不会存在于 IL 相中，并且萃取剂 TBP 不能萃取硝酸。

与前面的方法都不同的是，2013 年 Tsaoulidis 等[18]研究了在小孔道中使用 ILs 连续萃取铀酰离子的行为；这些小孔道由聚四氟乙烯构成，直径 0.5 mm，所有的实验在塞流系统中进行。分别以[Bmim]NTf_2、[C_{10}mim]NTf_2 和三己基十四烷基鏻双三氟甲基磺酰亚胺($P_{66614}NTf_2$)为稀释剂，以 TBP 为萃取剂，对铀酰离子的萃取行为进行了研究；探讨了 ILs 的种类、硝酸的初始浓度及逗留时间对萃取行为的影响。结果表明，从铀酰离子的萃取和反萃分离效果看，TBP/[C_{10}mim]NTf_2 体系是最佳萃取体系；低酸度条件下，萃取机理是阳离子交换机理，[Bmim]NTf_2 为最佳稀释剂，而在高酸度条件下，为非阳离子交换机理，$P_{66614}NTf_2$ 为最佳稀释剂。萃取效率 *E* 随着逗留时间的增加而增加，当逗留时间为 14.52 s 时，TBP/[Bmim]NTf_2、[C_{10}mim]NTf_2、$P_{66614}NTf_2$ 三种体系的 *E* 值分别为 91%、84%和 88%。同年，该研究小组[19]又探索了聚四氟乙烯微孔道(直径 0.5 mm)中 ILs 连续萃取铀酰离子的行为(TBP/[Bmim]NTf_2 体系)。通过研究萃取效率 *E* 与硝酸初始浓度、逗留时间及 IL 相与水相的比例等函数关系，得到了以下结论：随着硝酸初始浓度的增加(0.01～1 mol/L)，萃取效率 *E* 降低；而随着硝酸初始浓度进一步增加(1～3 mol/L)，萃取效率 *E* 反而升高；*E* 值之所以有不同的变化趋势是因为随着硝酸初始浓度的增加，萃取机理由阳离子交换向溶剂化及阴离子交换机理转变；萃取效率随着逗留时间的增加而增加，硝酸初始浓度为 0.01 mol/L 时，逗留时间为 9.68 s 时，*E* 值高达 95%；而硝酸初始浓度为 2 和 3 mol/L、逗留时间为 14.52 s 时，*E* 值分别为 85%和 91%；ILs 相与水相的最佳比例为 1:1。

ILs 作为稀释剂具有高效、高稳定、绿色环保等优点，但也有不足之处。2013 年，Sun 等[20]对

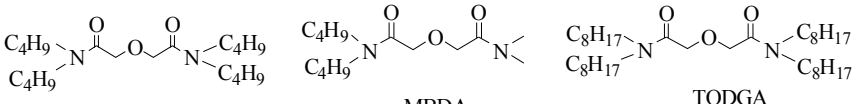
[Bmim]NTf_2 辐射分解产物进行了研究，并探讨了辐解产物的存在对 TBP/[Bmim]NTf_2 体系萃取铀酰离子行为的影响，确定了 F^-和 SO_4^{2-}为[Bmim]NTf_2 的辐解产物，并且它们存在时确实会降低 IL 对铀酰离子的萃取效率，但对 IL 相中的协调环境并无影响；同时也证实了 IL 相中有 $UO_2(TBP)_2^{2+}$络合物的存在。研究同时表明，当分别选用膦酸二(2,4,4-三甲基戊基)酯(Cyanex-272)和磷酸二(2-乙基己基)酯(HDEHP)作萃取剂时，[C_{10}mim]NTf_2 和 *n*-DD 两种稀释剂体系对铀酰离子的萃取行为完全相同；虽然 ILs 和 *n*-DD 的结构迥异，但分离平衡以及铀酰离子的络合环境大致相同。将有机相 *n*-DD 换为 ILs，利用二烷基有机金属含磷化合物为萃取剂，铀酰离子的络合及相转移平衡并没有发生变化。络合环境为 1 分子铀酰离子与 2 分子萃取剂通过氢键结合，这是由 Cocali 等[21]首次研究提出的，这对更好地研究 ILs 与金属离子的络合以及萃取机理具有重要意义；而萃取前后铀酰离子配位环境的研究则有利于深入揭示萃取过程中的变化。2012 年，Liu 等[22]研究了 TEMBP(二膦酸四乙基亚甲基酯)/乙腈及两种疏水性 ILs ([Bmim]NTf_2 和 $N_{4111}NTf_2$)三种体系对铀酰离子的络合行为，发现了 1 种双阳离子络合物$[UO_2(TEMBP)_2]^{2+}$的形成；无论在哪种稀释剂中，络合物都是四角形的$[UO_2(TEMBP)_2]^{2+}$化合物，这是一种新型 2:1 双阳离子络合物的形式，为萃取铀酰离子以及进一步探索萃取机理提供了更为有力的证据。



DMDBMA　DMDOHEMA　DMDBTDMA　Et（p）TDPA

酰胺类萃取剂

1.1.2　酰胺类萃取剂　　相比于 TBP 类萃取剂，酰胺类萃取剂的应用研究相对较少。Rout 等[23]研究了 DMDOHEMA/[Bmim]NTf_2 体系对硝酸铀酰离子的萃取行为。通过探究 *D* 值与硝酸、DMDOHEMA、初始水相 NTf_2^-的浓度以及 IL 烷基链长的函数关系，得出了以下结论：在此 IL 作为稀释剂条件下，其对铀酰离子表现出极好的萃取选择性和萃取能力；高酸度条件下(硝酸浓度大于 4 mol/L)，表现为阴离子交换机理，而低酸度条件下(小于 4 mol/L)表现为阳离子交换机理；随着 IL 烷基链长的增加，*D* 值减小。随后，Patil 等[24]以 DMDBTDMA 和 DMDOHEMA 为萃取剂，[$C_n$mim]NTf_2 (*n*=4,6,8)为稀释剂，研究了硝酸介质中铀酰离子的萃取行为。研究证实，与非极性稀释剂(*n*-DD)相比，用 ILs 作稀释剂能显著提高对铀酰离子的萃取效率，其中[C_4mim]NTf_2 的萃取效果最好；同时，ILs 为稀释剂，需要萃取剂的浓度较低；与萃取剂 DMDOHEMA 相比，DMDBTDMA 表现出更优的萃取性能，但辐解稳定性略低。最近，Sun 等[25]详细地研究了 $Et_{(p)}$TDPA/[Bmim]PF_6 体系对硝酸铀酰离子的萃取行为；在 3 mol/L HNO_3、0.3 mol/L Et(p)TDPA 条件下 *D* 值可达到 100，且萃取过程基本不受硝酸浓度的影响；通过斜率分析法得出该萃取为阳离子交换机理，UO_2^{2+}与 $Et_{(p)}$TDPA 形成 2:3 的络合物。该研究有望为放射性废水中铀酰离子的分离纯化提供一种基于 ILs 的新型高效介质。

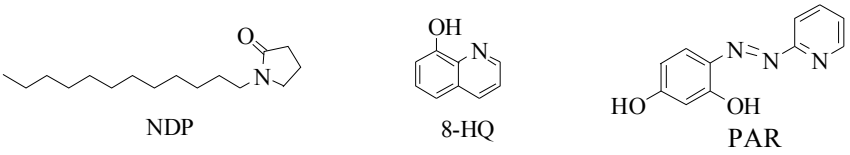


TBDA　MBDA　TODGA

氧戊二酰胺类萃取剂

1.1.3　氧戊二酰胺(DGA)类萃取剂　　与前两种萃取剂相比，DGA 类萃取剂对铀酰离子的萃取性能略差。2011 年，Shen 等[26]基于氧戊二酰胺/咪唑类 ILs 萃取体系，分别以 TBDA 和 MBDA 为萃取剂，[$C_n$mim]PF_6 (*n*=4,6,8)为稀释剂，对硝酸水溶液中铀酰离子的萃取行为进行了研究。结果表明，在低酸度(硝酸浓度小于 3 mol/L)条件下，与常规有机溶剂(氯仿)相比，咪唑类 ILs 对铀酰离子的萃取效率明显较

高，其为阳离子交换萃取机理，形成了稳定的 $UO_2(diamide)_2(NO_3)_2$ 萃取物；咪唑类 ILs 的烷基链越短，*D* 值越高。随后，Panja 等[27]用 TODGA 为萃取剂，$[C_n mim]NTf_2$ (*n*=4,6,8)为稀释剂，从硝酸水溶液中萃取和反萃铀酰离子；该体系不同于使用分子稀释剂 *n*-DD，萃取效率明显较高；在纸酸度条件下，*D* 值随着硝酸浓度的增加而逐渐减小；萃取过程不受水相阴离子的影响，但随着$[C_n mim]^+$的烷基链长增加而减小；萃取机理为阳离子交换机理，形成络合物 $UO_2(TODGA)^{2+}$。同时对比了 3 种反萃剂连续反萃铀酰离子，结果表明，0.05 mol/L EDTA+1 mol/L 碳酸胍为最佳反萃剂，累计反萃效率高达 93%。近期，Zhang 等[28]又系统研究了硝酸介质中 TODGA/$[C_n mim]PF_6$ (*n*=6,8)体系对铀酰离子的萃取行为。使用 ILs 作为稀释剂萃取铀酰离子比同条件下使用 *n*-DD 的萃取效率明显增高，主要是中性络合物萃取机理。萃取机理由萃取剂浓度、ILs 的疏水性及硝酸水溶液的酸度 3 种因素所决定。在低酸度(0.01 mol/L)条件下，ILs 作稀释剂时，铀酰离子与 TODGA 形成 1:2 络合物，而在高酸度(3 mol/L)条件下，无论在 ILs 还是在 *n*-DD 中，均形成 1:1 络合物。与此同时，还研究了反萃过程，使用 EDTA 为反萃剂，通过对 3 mol/L 硝酸介质中萃取铀酰离子热力学的研究，表明萃取反应是自发的放热过程。



NDP　　8-HQ　　PAR

其他类类萃取剂

1.1.4　其他类萃取剂　　除了以上 3 类常见的萃取剂外，近年来还有多种其他类型的萃取剂应用于铀酰离子的萃取过程中。2011 年，Asanuma 等[29]研究了 NDP/BMINfO(九氟丁磺酸 1-丁基-3-甲基咪唑鎓)体系从硝酸介质中萃取铀的行为。随着水相硝酸浓度的升高，*D* 值下降；转移到水相的 BMI+离子数与被萃取的铀酰离子数呈线性关系，在 0.1 和 1.0 mol/L 的硝酸溶液中萃取铀酰离子，直线的斜率分别是 1.0 和 0.64；实验中得到的萃取物与中性萃取物 $UO_2(NO_3)_2(NDP)_2$ 存在差异；低酸度条件下，萃取机理是阳离子交换机理；而高酸度下，阳离子交换机理与离子对萃取机理并存，特别值得注意的是，高酸度时存在 H^+与铀酰离子之间的竞争。近来，吴京珂等[30]研究了 CMPO/$[Bmim]NTf_2$ 体系从硝酸铀酰水溶液中萃取 U(Ⅵ)的电化学行为，并用等摩尔系列法测得萃取过程中 CMPO 与 U(Ⅵ)形成了 3:1 络合物；通过对络合物电化学性质的研究得知，在$[Bmim]NTf_2$ 中，络合物 U(Ⅵ)-CMPO 经过准可逆还原过程生成络合物 U(Ⅴ)-CMPO；同时对萃取液进行控制电位电解，发现铂片上有沉淀物析出且沉淀物中只含有 U(Ⅵ)、U(Ⅳ)和氧。

一种新型浊点萃取法(CPE)与 ILs 相结合的方法已被应用到萃取铀酰离子的过程中。这种方法为高效、选择性萃取铀酰离子提供了一种超分子认知。该方法是在 Triton X-114 胶粒溶液中加入多种萃取剂和各种不同阴离子的 ILs。萃取剂有三辛基氧膦(TOPO)、HDEHP、8-羟基喹啉(8-HQ)；ILs 的阴离子有 Br^-、BF_4^-、PF_6^-、NTf_2^-。Gao 等[31]通过研究得知，使用中性萃取剂 TOPO、阴离子为 NTf_2^-类 ILs 时，对铀酰离子的萃取效率显著升高，并在近中性和高酸度条件下保持较高效率；而在使用 HDEHP 和 8-HQ 这两种酸性萃取剂时，对铀酰离子的萃取只有在近中性条件下才有效，且 ILs 对该体系并无影响。该方法与 ILs 的结合成功地提高了铀酰离子的分离系数，从而达到较好的分离效果。随后，Mohapatra 等[32]采用 0.05 mol/L TOPO/$[C_n mim]PF_6$ ($[C_n mim]NTf_2$，*n*=4,6,8)体系和 0.1 mol/L D2EHPA+0.05 mol/L TOPO/$[C_8 mim]^+$ 体系对硝酸铀酰水溶液进行了萃取研究。对于 0.05 mol/L TOPO/$[C_n mim]PF_6$($[C_n mim]NTf_2$，*n*=4,6,8)体系，$C_8 mim^+$类 ILs 为稀释剂，萃取效率显著较高；通过与 NTf_2^-类 ILs 相比，PF_6^-类 ILs 表现出较快的萃取速率和较高的萃取效率；对硝酸浓度的改变发现该萃取过程为溶剂化萃取机理，形成 UO_2-2TOPO 络合物，并且该络合物中铀酰离子与配体的比例会受酸度影

响。0.1 mol/L D2EHPA+0.05 mol/L TOPO/$[C_8mim]^+$体系优于 0.05 mol/L TOPO/$[C_8mim]^+$体系，但略次于 0.1 mol/L D2EHPA/$[C_8mim]^+$体系，有 D2EHPA 参与的体系受硝酸浓度的影响较小，但以磷酸为介质时，*D* 值会随磷酸浓度的增加而急剧减小。

ILs 分散液-液微萃法(RTIL-DLLME)也应用到了水样中铀酰离子的检测。这种方法快捷、简单、可靠，在降低了毒性有机溶剂消耗的同时也大大提高了对铀酰离子检测的灵敏度。2013 年，Kaykhaii 等[33]首次报道了利用 RTIL-DLLME 来萃取铀酰离子，在氯化十六烷基吡啶(CPC)中加入 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR)来络合铀酰离子；$[Bmim]PF_6$ 和甲醇作为萃取和分散剂。该方法成功应用于已处理废水样中铀酰离子的分析、检测和预富集，对于铀的分离和提纯具有深远的意义。

1.2 季铵盐类 ILs

在铀酰离子的萃取分离中，咪唑类 ILs 的研究屡见不鲜，为了提高效率、同时降低 ILs 的消耗，基于季铵盐类 ILs 的研究提上了日程。2007 年，褚泰伟等[12]分别研究了咪唑类 ILs($[Bmim]PF_6$、$[Omim]PF_6$)与季铵盐类 IL $N_{8881}Cl$ 为稀释剂，TBP 为萃取剂，从硝酸介质中萃取铀酰离子的行为。研究结果表明，季铵盐类 ILs 萃取效率略好于咪唑类 ILs。同年，Ouadi 等[34]合成了一种新型的疏水性 IL，其阳离子部分是由季铵盐阳离子嫁接磷酰基组合而成，阴离子部分是具有疏水性、低粘度的 NTf_2^-。实验主要研究了双相体系中这种新型疏水性 IL 对铀酰离子的萃取行为，初步的结果表明，在普雷克斯流程条件下，萃取铀酰离子 *D* 值较高。随后，Srncik 等[35]探索了一种新方法来实现缩减和简化分离铀酰离子的化学过程，利用 3 种季铵盐类 ILs [A336][TS](硫代水杨酸三辛基甲基铵)、[A336][SCN]、[A336][Met]分别在自由水样基质和天然水基质中对铀酰离子的萃取行为进行研究。在自由水样基质中，[A336][TS]和[A336][SCN]表现出较高的萃取效率，但[A336][Met]效率极低且不稳定；然而在天然水基质中，[A336][SCN]萃取效率较低。同时，也探索了反萃过程，利用 2 mol/L 硝酸溶液从[A336][TS]中反萃铀酰离子具有很好的效果，因此[A336][TS]可成功应用于天然水基质中铀酰离子的预富集和分离过程中。与传统溶剂 *n*-DD 相比，新型季铵盐类 ILs 具有疏水性、高效、稳定等优点。2011 年，Bell 等[36]使用 TBP 为萃取剂，多种新型季铵盐类 ILs 为稀释剂，在硝酸介质中，研究了对铀酰离子的萃取性能，研究表明，疏水性 ILs 的萃取性能和萃取机理与硝酸介质酸度有关：0.01 mol/L HNO_3 中表现较高的萃取效率，随着酸度(0.01～2 mol/L)增加，萃取效率下降，而酸度从 2 mol/L 增加到 6 mol/L，萃取效率又再次升高；在低酸度条件下，萃取机理为阳离子交换机理，萃取物为$[UO_2(TBP)_3]^{2+}$，高酸度条件下，为阴离子萃取机理，萃取物为$[UO_2(NO_3)_3TBP]^-$。对于强疏水性离子液体，低于 0.01 mol/L HNO_3 萃取效率较低，随着酸度(0.01～6 mol/L)增加，萃取效率逐渐升高；此过程为中性络合物萃取机理，萃取物为 $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$。特别强调的是，强疏水性季铵盐类 ILs 不受酸度的影响，对于替代 *n*-DD 具有良好的应用前景。

1.3 其他类离子液体

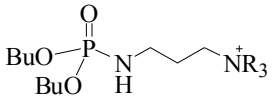
咪唑类 ILs 的应用研究日臻完善，而季铵盐类 ILs 以及其他类有潜力的 ILs 的探究仍任重道远。2012 年，Takao 等[37]总结了在 3 类离子液体中 U(Ⅵ)络合物的形成、电化学性质以及萃取行为。铀酰离子在氯铝酸盐类 ILs(比如，[BuPy][Cl/$AlCl_3$]、[BMI][Cl/$AlCl_3$]以及[DMPI][Cl/$AlCl_3$])中形成稳定$[UO_2Cl_4]^{2-}$络合物；在非卤铝酸盐类 ILs($[BMI]NTf_2$、$[EMI]NTf_2$ 以及$[Me_3BuN]NTf_2$)中形成$[UO_2(NO_3)_n]^{2-n}$ (n=0,1,2,3)络合物；而在$[HMI]NTf_2$、$[BMI]NTf_2$ 以及$[BuMePyr]NTf_2$ 等 ILs 中形成五水化合物$[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$。通过对含有 $AlCl_3$ 的 ILs 中 U(Ⅵ)络合物的电化学性质研究表明，$[UO_2Cl_4]^{2-}$会不可逆地得到 2 个电子，被还原为$[UCl_6]^{2-}$。同时指出，TBP/季铵盐类 ILs 体系萃取铀酰离子时，对于弱疏水性 ILs $[Me_3(MeOEt)N]NTf_2$ 和$[Me_3PrN]NTf_2$，硝酸为 0.01 mol/L 时，*D* 值分别是 216 和 40，然后随着硝酸的浓度增加而逐渐减小，但增加到 2 mol/L 后会随着硝酸的浓度增加而逐渐增大；TBP/$[Me_3(MeOEt)N]NTf_2$ 体系，在低酸度下为

阳离子萃取机理，萃取物为$[UO_2(TBP)_2]^{2+}$，而在高酸度下为阴离子和中性萃取混合机理，其中主要是阴离子萃取机理，萃取物为$[UO_2(NO_3)_3(TBP)_2]^-$。对于强疏水性离子液体$[BzHdMe_2N]NTf_2$ (Bz 为苄基、Hd 为十六烷基)和$[BzMe_2RN]NTf_2$，硝酸浓度少于 0.1 mol/L，*D* 值较低，但随着硝酸浓度(0.1～6 mol/L)增加，*D* 值逐渐增大；萃取过程为中性萃取机理，萃取物为 $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$。与传统的液-液萃取分离湿法相比，电化学方法亦有其独到之处。近几年来，人们逐渐地完善了咪唑类 ILs 对铀酰离子的分离行为，为电化学方法分离纯化 U(Ⅵ)提供了重要的依据。Sengupta 等[38]系统地研究了$[C_n mim]Br$ (n=6,8,10)阳离子部分结构改性对 U(Ⅵ)还原电化学行为的影响，结果表明，随着$[C_n mim]^+$烷基链长增加，U(Ⅵ)/U(Ⅳ)负电势增大，U(Ⅵ)的扩散系数减小，氧化还原反应的活化能增加；UO_2^{2+}转变为 UO_2 的过程虽然熵值在减小，但此过程为准可逆放热反应；并且通过与 7 mol/L HCl 水溶液对比，铀酰离子在 ILs 中的价键强度大于其在水溶液中的。近期，Freiderich 等[39]使用直接电沉积法从 $UO_2(NTf_2)_2$/$[Emim]NTf_2$ 体系中还原得到 UO_2，并且提出了合理的电解还原机理。通过控制电势实验发现，还原电势在-1.0 V 电解 24 h 会在 Pt 阴极上得到褐黑色 UO_2 沉淀，同时电解还原过程中感应电流的效率较高，高于 80%。随后，Tan 等[40]研究了$[C_4mim]Cl$ 中铀酰离子的电化学行为，确定了 U(Ⅵ)电解还原的机理，首先在大约-0.2 V 电势时，Ag 参比电极上形成中间体 U(Ⅴ)，然后在大约-0.8 V 时，进一步电沉积为 UO_2。C_4mimCl 中含有微量的水(1～4(wt)%)会改变氧化还原反应的电流密度和 U(Ⅵ)在$[C_4mim]Cl$ 中的扩散系数，从而对 U(Ⅵ)电解还原产生影响。通过对铀的电化学研究，深入了解 ILs 阴、阳离子部分的改性以及含水量多少对电解还原铀酰离子过程的影响，扬长避短，加以改进，从而大大降低损耗，提高效率。

2 目标专一性离子液体作为萃取剂兼稀释剂

TSILs，又称为功能化离子液体(Functionalized Ionic Liquids，FILs)，即根据萃取对象的特点，将配位原子或具有配位结构的基团嫁接到 ILs 的阳离子部分或直接利用具有配位功能的化合物为 ILs 的阴离子部分，从而使其同时具备 ILs 和常规萃取剂的特性；既能充当有机相溶解萃取剂又能作为萃取剂萃取金属离子。其克服了常规体系(萃取剂/溶剂)的不可溶性，提高特定金属离子的萃取效率以及 ILs 的使用效率，促进了 ILs 的还原和循环再利用。本文根据不同的配位结构基团，将 TSILs 分为六大类，并将它们对硝酸水溶液中铀酰离子的萃取研究进展进行综述。

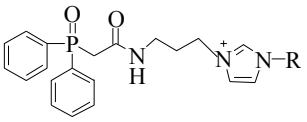
2.1 磷酸三丁酯类 TSILs



氨基磷酸酯TSILs

早在 2007 年，Ouadi 等[34]就首次合成了 3 种承载磷酰基季铵盐型 TSILs，并对铀酰离子在硝酸介质中的萃取行为进行了初步研究。这些 TSILs 由于粘度较大，需溶解在廉价的$[Me_3NBu]$ NTf_2 中，而磷酸酯 TSILs 粘度相比较低，可以单独用来萃取铀酰离子。通过比较 TBP 以及 3 种 TSILs 在硝酸水溶液中对铀酰离子萃取行为，得出了以下结论：在 3 mol/L HNO_3 介质中，氨基磷酸酯 TSILs/$[Me_3NBu]NTf_2$ 体系对铀酰离子的萃取能力明显较高。后来，李宏宇等[41]又将 TBP 的特定功能基团嫁接到 ILs 阳离子部分，设计合成了 2 种咪唑型 TSIL-PF_6 和 TSIL-NTf_2，并利用其对铀酰离子进行萃取研究。结果表明，在单独使用 TSIL-PF_6 时，*D* 值为 10，而在加入少量萃取剂 TBP 后，*D* 值为 20，萃取效率高达 90%以上，出现了协同效应。在高酸度(高于 0.7 mol/L)条件下，2 种 TSILs 萃取效果相同，*D* 值都随着酸度增加而增大；而在低酸度下，则表现出不同的萃取效果，对于 TSIL-NTf_2，*D* 值随着酸度增加而减小，而 TSIL-PF_6 则完全相反。

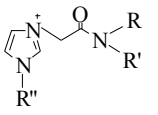
2.2 氨基甲酰基甲基氧膦类 TSILs



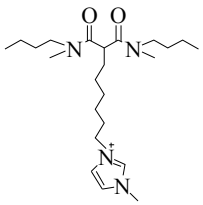
氨基甲酰基甲基氧膦TSILs

2010 年，Odinets 等[42]将双配位基 CMPO 配体嫁接到咪唑鎓基团上，合成了一种新型 FIL，采用基于碳纳米管固相吸附技术，将其作为活性剂对六价铀进行分离。结果初步表明，这种新型的咪唑类承载 CMPO 基团的 FIL 对铀等锕系元素具有较高的分离效率。随后，Mohapatra 等[43]采用液-液萃取技术，研究了使用 CMPO-功能化 TSILs 对铀酰离子的萃取行为。由于合成的 TSILs 在常温下是一种面糊状半固体络合物，因此将其溶解在 3 种 ILs([$C_n$mim]NTf_2，n=4,6,8)中使用。在 3 mol/L 硝酸介质中，与 CMPO/[$C_n$mim]NTf_2 体系相比，CMPO-功能化 TSILs/[$C_n$mim]NTf_2 体系对铀酰离子的萃取能力较差，但优于 CMPO/n-DD 体系。以[C_4mim]NTf_2 为稀释剂、CMPO-TSILs 和 CMPO 为萃取剂时，D 值随着硝酸浓度增加而逐渐减小，萃取过程为离子交换机理；而以[C_6mim]NTf_2 为稀释剂、CMPO-TSILs 为萃取剂时，D 值随着硝酸浓度的增加而逐渐减小，而以 CMPO 为萃取剂时，D 值随着硝酸浓度的增加先减小再逐渐增大，2 mol/L 硝酸为拐点，为离子交换与溶剂化共存的混合机理；以[C_8mim]NTf_2 为稀释剂，CMPO-TSILs 为萃取剂时，D 值随着硝酸浓度的增加而逐渐增大，而以 CMPO 为萃取剂时，D 值基本不受硝酸浓度的影响，为溶剂化萃取机理。总体来看，CMPO 作为萃取剂时，D 值随稀释剂离子液体烷基链长的增加而基本保持恒定，但 CMPO-TSILs 作为萃取剂时，D 值随离子液体烷基链长的增加而减小。

2.3 酰胺类功能化离子液体



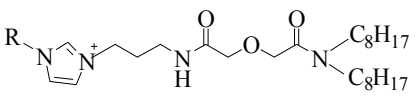
酰胺类TSILs



丙二酰胺类FILs

近来，Rout 等[44]合成一种新型酰胺类 FIL：[DOAIm]NTf_2(DOAIm:*N*,*N*-二辛基-2-(3-甲基咪唑乙酰)胺)。并用[DOAIm]NTf_2/[Bmim]NTf_2 体系从硝酸介质中萃取 U(Ⅵ)，但结果差强人意，萃取效率低。随后，Bonnaffé-Moity 等[45]采用萃取剂/[C_1-C_4-im]NTf_2 体系研究从硝酸介质中萃取铀酰离子。通过与一种传统萃取剂 *N*,*N*'-二甲基-*N*,*N*'-二丁基丙二酰胺(DMDBMA)比较，充分显示出 FIL-MA 的高效性。此 FIL-MA 是将 DMDBMA 基团嫁接到 IL 的咪唑鎓上，再结合阴离子 Tf_2N^-得到的。萃取机理受水相中 $[C_1\text{-}C_4\text{-}im]^+$和 Tf_2N^-的影响：低酸度条件下，DMDBMA 体系是 1 分子铀酰离子与 2 个质子进行阳离子交换，而 FIL-MA 体系是 1 分子铀酰离子与 1 个质子及 1 分子 C_1-C_4-im^+进行阳离子交换；但高酸度时，两者皆是 1 分子$[UO_2(NO_3)_3]^-$与 1 分子 Tf_2N^-进行阴离子交换。

2.4 氧戊二酰胺类 FILs

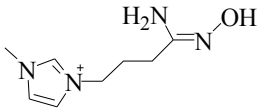


氧戊二酰胺类FILs

与前三类 TSILs 相比，氧戊二酰胺类 TSILs 对铀酰离子的萃取性能明显略差。最近，Sengupta 等[46,47]先后探索了在硝酸介质中，*N*,*N*,*N*',*N*'-四辛基氧戊二酰胺(TODGA)/[$C_n$mim]PF_6 (n=4,6,8)、功能化杯[4]芳

基-4-氧戊二酰胺(C4DGA)/[C_8mim]PF_6 以及 DGA-TSIL/[C_4mim]NTf_2 三种体系对铀酰离子的萃取行为。它们的 *D* 值分别是 0.52、0.19 和 0.44。前两种体系虽然 *D* 值明显下降，但是吉布斯自由能变提高，表明自发性更容易。对于 DGA-TSIL/C_4mimNTf_2 体系，其还研究了反萃过程，使用 1 mol/L Na_2CO_3 作为反萃剂，反萃效率高达 99.3%。一般来说，用离子液体稀释 DGA-TSILs，能够合理地提高萃取能力，增加传质效率。但 Mohapatra 等[48]的研究却恰恰相反，他们合成了 2 种 FILs(DGA-TSIL-PF_6 和 DGA-TSIL-NTf_2)，并对铀酰离子进行了萃取研究。与以 TODGA 为萃取剂、*n*-DD、[Bmim]PF_6 及 [Bmim]NTf_2 为稀释剂的 3 种液-液萃取体系相比，DGA-TSIL-PF_6 和 DGA-TSIL-NTf_2 对铀酰离子的萃取效率显著提高，*D* 值分别是 9.05 和 12.3。同时，DGA-TSIL-NTf_2 稳定性较高，受辐射降解分解的影响较小。

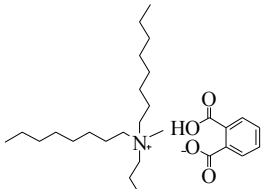
2.5 胺肟类 FILs



胺肟类FILs

胺肟类功能化离子液体与前几类 FILs 相比，报道寥寥可数。Barber 等[49]通过 η^2 配位合成了胺肟类功能化离子液体[AO1mim]NTf_2 和[AO2mim]NTf_2，并对硝酸水溶液中的铀酰离子进行萃取研究。探讨了 HNO_3 和 $NaNO_3$ 对两种 FILs 的萃取影响，并推测了相应的萃取机理：*D* 值皆随 HNO_3 浓度的增加而减小；[AO1mim]NTf_2 的 *D* 值随着 $NaNO_3$ 浓度的增加而基本保持不变，而疏水性较强[AO2mim]NTf_2 的 *D* 值却随着 $NaNO_3$ 浓度增加到 1 mol/L 而降低，从 1 mol/L 增加到 10 mol/L 又逐步升高；通过对 2 种 FILs 萃取铀酰离子的性能比较得知，疏水性较强功能化离子液体[AO2mim]NTf_2 对 U(Ⅵ)的萃取效率较高。

2.6 季铵盐类 TSILs



季铵盐类TSILs

季铵盐类 TSILs 是一类很有潜力的 ILs，这类 ILs 会越来越受到人们的重视。Biswas 等[50]首次通过置换反应合成了粘度较低、含水量较少的邻苯二甲酸氢化三辛基甲基胺(TOMAHP)，并探讨了 pH、酸的种类及初始铀酰离子浓度对萃取性能的影响。pH 小于 1.0 时，与 *E* 值呈正相关；通过对硝酸、硫酸及磷酸 3 种酸的比较发现，硝酸的效果最好；初始铀酰离子的浓度与 *D* 值、*E* 值呈负相关，2×10^{-3} mol/L 为最佳浓度。随着酸度的增加 *E* 值减小表明，TOMAHP 对铀酰离子的萃取过程为阳离子交换机理；且 1 分子铀酰离子与 2 分子 TSILs 相结合。这种新型 ILs 大大提高了传质速率，从而显著地增加了萃取效率，对于液-液萃取分离金属离子具有可观的发展前景。

3 总结

综上所述，ILs 完全是由离子组成的液体，它既是溶剂，又是离子盐，在萃取分离科学中处于极其重要的地位。然而，使用 ILs 萃取分离铀酰离子的研究还处于初级阶段，对其应用尚不成熟。ILs 的选择性、毒性、辐照稳定性及循环再利用性仍是人们面临的巨大挑战。

应用于萃取分离 U(Ⅵ)的 ILs 仍是少数，仅限于咪唑类、季铵盐类以及 TSILs，其中咪唑类 ILs 应用较广，其他类 ILs 仍需人们不断的探索与实践；相比于其他类 ILs，咪唑类 ILs 的稳定性好，粘度低，电化学窗口更宽；但是对铀铣离子的萃取效率较低，并且组成部分价格比较昂贵。PF_6^-阴离子耐酸性较差，萃取体系只能在较低的酸度下使用；但是萃取分配比 *D* 值却高于 NTf_2^-阴离子体系。众所周知，ILs 相对于传统溶剂用于萃取的优势表现在提高了萃取效率、低挥发性以及低毒性。然而，ILs 也有它自身的缺点：当 ILs 萃取金属离子时，会造成 ILs 相在水中的溶解损失[51]；即难以循环再利用。显而易见，离子交换过程导致了 ILs 相的损失，从而污染了水相。由此，抑制 ILs 成分向水相的流失是关键。对于辐照稳定性的研究，咪唑类 ILs 已有相关阐述，然而其他类 ILs 还不清楚。因此，对于 ILs 真正的应用于乏燃料后处理过程中之前，其辐照稳定性还需进一步探查。

ILs 的性质受离子结构的影响，可通过改变 ILs 的阴、阳离子基团来实现金属离子的高效分离。例如，增加 ILs 阳离子上的烷基链长或替换有疏水性功能基团(NTf_2)作为其阴离子部分皆可提高其疏水性，从而提高其对疏水性化合物的萃取效率。为了增强 ILs 的萃取选择性和效率，TSILs 孕育而生，其具有实用拓展的广泛潜力，不仅可以引入特定的官能团作为萃取剂，又可以改变其自身结构调整疏水性、极性、粘性以及电化学特性作为稀释剂。

TSILs 将会越来越成为人们研究的重点，尤其是酰胺类。Pathak 等[52]研究发现，直链的 *N*,*N*-二己基辛基酰胺(DHOA)比 TBP 辐照稳定性好，对铀铣离子的萃取效率相当，对裂变产物的净化效果也较好。支链的 *N*,*N*-二(2-乙基己基)异丁基酰胺，在钍的辐照下可再生性的选择铀，对铀的萃取效果比钚好，可分离铀。相比而言，四取代双酰胺类 ILs 萃取能力更强[45]。季铵盐类 TSILs 的粘度较低、萃取效率高、选择性好以及价格低廉易得等优点，然而辐照稳定性还需研究。

笔者认为，对协萃效应、反萃问题的研究也会成为萃取分离科学中的重中之重，萃取机理的深入研究对于萃取体系的优化和设计具有重要的指导意义。萃取机理一般受铀铣离子的浓度、咪唑鎓浓度、硝酸浓度、硝酸根浓度以及萃取剂及其浓度、ILs 自身疏水性强弱等多种因素的影响。水相中铀铣离子的减少和咪唑鎓浓度的增加，通过取对数求斜率的方法确定萃取物物种；硝酸浓度的增加会使得萃取机理由阳离子交换机理向中性离子对再向阴离子交换机理转变，同时由于萃取剂质子化作用，硝酸根的浓度对于萃取机理也有关系。Dietz 等[16]认为，当水相 NO_3^-的浓度较低(≤0.4 mol/L)时，TBP/ILs 对铀铣离子的萃取为离子交换机理，ILs 的萃合物结构可表示为 $UO_2(TBP)_2(NTf_2)_2$；当 NO_3^-的浓度增加时，萃取从离子交换机理向中性络合萃取机理转变，萃取物为 $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$。此外，萃取剂的种类也会影响萃取体系的机理，之前也有说明，对于中性萃取剂，TBP/[Bmim]PF_6 体系对铀铣离子的萃取机理为离子对萃取；对于疏水性较强的 ILs 体系，为中性离子对萃取机理，这与传统溶剂中(如 *n*-DD)的萃取机理类似。

参考文献

[1] X Han, D W Armstrong. Acc. Chem. Res., 2007, 40 (11):1079~1086.
[2] H Zhao, S Xia, P Ma. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2005, 80 (10):1089~1096.
[3] J Huddleston, R Rogers. Chem. Commun., 1998, (16):1765~1766.
[4] A E Visser, R P Swatloski, S T Griffin et al. Sep. Sci. Technol., 2001, 36 (5-6):785~804.
[5] A E Visser, R P Swatloski, W M Reichert et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39 (10): 3596~3604.
[6] S Chun, S V Dzyuba, R A Bartsch. Anal. Chem., 2001, 73 (15):3737~3741.
[7] S Dai, Y Ju, C Barnes. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, (8):1201~1202.
[8] A E Visser, R D Rogers. J. Sol. Stat. Chem., 2003, 171 (1):109~113.
[9] J H Davis. Chem. Lett., 2004, 33 (9): 1072~1077.
[10] C F Poole. J. Chromatogr. A, 2004, 1037 (1): 49~82.
[11] P Giridhar, K Venkatesan, T Srinivasan et al. J. Nucl. Radiochem. Sci., 2004, 5 (2): 21~26.
[12] 褚泰伟, 秦丽, 刘新起 等. 核化学与放射化学 2007, 29 (3):146~150.
[13] P Giridhar, K Venkatesan, T Srinivasan et al. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2005, 265 (1):31~38.
[14] Z Kolarik. Solv. Extract. Ion Exchange, 2013, 31 (1):24~60.

[15] P Giridhar, K Venkatesan, S Subramaniam et al. J. Alloys Compd., 2008, 448 (1):104~108.
[16] M L Dietz, D C Stepinski. Talanta, 2008, 75 (2):598~603.
[17] I Billard, A Ouadi, E Jobin et al. Solv. Extract. Ion Exchange, 2011, 29 (4): 577~601.
[18] D Tsaoulidis, V Dore, P Angeli et al. Chem. Eng. Res. Design, 2013, 91 (4): 681~687.
[19] D Tsaoulidis, V Dore, P Angeli et al. Chem. Eng. J., 2013, 227:151~157.
[20] T Sun, X Shen, Q Chen et al. Radia. Phys. Chem., 2013, 83:74~78.
[21] V A Cocalia, M P Jensen, J D Holbrey et al. Dalton Trans., 2005, (11):1966~1971.
[22] Y Liu, T Chu, X Wang. Inor. Chem., 2012, 52 (2):848~854.
[23] A Rout, K Venkatesan, T Srinivasan et al. J. Hazard. Mater., 2012, 221:62~67.
[24] A B Patil, P Pathak, V S Shinde et al. Dalton Trans., 2013, 42 (5):1519~1529.
[25] M Sun, L Y Yuan, N Tan et al. Radiochim. Acta, 2014, 102 (1-2): 87~92.
[26] Y Shen, X Tan, L Wang et al. Sep. Purif. Technol., 2011, 78 (3): 298~302.
[27] S Panja, P Mohapatra, S Tripathi et al. Sep. Purif.Technol., 2012, 96:289~295.
[28] Y Zhang, Z Liu, F Fan et al. Sep. Sci. Technol., 2014, (to be published).
[29] N Asanuma, Y Takahashi, Y Ikeda. Prog. Nucl. Energy, 2011, 53 (7):944~947.
[30] 吴京珂, 沈兴海, 陈庆德. 物理化学学报, 2013, 29(8):1705~1711.
[31] S Gao, T Sun, Q Chen et al. J. Hazard. Mater., 2013, 263:562~568.
[32] P Mohapatra, D Raut, A Sengupta. Sep. Purif. Technol., 2014, 133:69~75.
[33] M Kaykhaii, E Ghasemi. Anal. Methods, 2013, 5 (19):5260~5266.
[34] A Ouadi, O Klimchuk, C Gaillard et al.. Green Chem., 2007, 9 (11):1160~1162.
[35] M Srncik, D Kogelnig, A Stojanovic et al. Appl. Radia. Isotopes, 2009, 67 (12):2146~2149.
[36] T J Bell, Y Ikeda. Dalton Trans., 2011, 40 (39):10125~10130.
[37] K Takao, T J Bell, Y Ikeda. Inorg. Chem., 2012, 52 (7):3459~3472.
[38] A Sengupta., M Murali., P Mohapatra. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2013, 298 (1):209~217.
[39] J W Freiderich, E Wanigasekara, X G Sun et al. Electrochim. Acta, 2014, 115:630~638.
[40] X F Tan, L Y Yuan, C M Nie et al. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2014, 299(1):1~8.
[41] 李宏宇, 申利红, 张乐 等. 原子能科学技术 2014, 48 (3):390~394.
[42] I L Odinets, E V Sharova, O I Artyshin et al. Dalton Trans., 2010, 39 (17): 4170~4178.
[43] P K Mohapatra, P Kandwal, M Iqbal et al. Dalton Trans., 2013, 42 (13):4343~4347.
[44] A Rout, K Venkatesan, T Srinivasan et al. Sep. Purif. Technol., 2012, 97:164~171.
[45] M Bonnaffé-Moity, A Ouadi, V Mazan et al. Dalton Trans., 2012, 41 (25):7526~7536.
[46] A Sengupta, P K Mohapatra, M Iqbal et al. Dalton Trans., 2012, 41 (23): 6970~6979.
[47] A Sengupta, P K Mohapatra, M Iqbal et al. Sep. Purif. Technol., 2013, 118:264~270.
[48] P K Mohapatra, A Sengupta, M Iqbal et al. Chem. Eur. J., 2013, 19 (9):3230~3238.
[49] P S Barber, S P Kelley, R D Rogers. RSC Adv., 2012, 2 (22):8526~8530.
[50] S Biswas, V Rupawate, S Roy et al. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2014, 300 (2): 853~858.
[51] S K Aggarwal, K V Lohithakshan. Radiochim. Acta, 2008, 96(2):93~97.
[52] P N Pathak, D R Prabhu, A S Kanekar et al. Mater. Sci. Eng., 2010, 9(1):12~82.