

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201503202

www.whxb.pku.edu.cn

## 三丁基氧化膦-离子液体体系萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的机理和选择性

刘海望 沈兴海\* 陈庆德

(北京大学化学与分子工程学院, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

**摘要:** 研究了三辛基氧化膦(TOPO)和三丁基氧化膦(TBPO)在离子液体(ILs) 1-烷基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐( $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$ ,  $n=2, 4, 6, 8$ )中萃取分离  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . TOPO- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  和 TOPO- $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  体系萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  时会出现三相, 而 TBPO 萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  的萃合物可以很好地溶解在所有离子液体中. 论文也考察了萃取过程中的萃取剂浓度效应、酸效应、盐效应. 水相加入  $\text{HNO}_3$  会降低萃取效率. 盐效应证明了萃取是一种阳离子交换机理. 水相中加入  $\text{NO}_3^-$  能够提高 U 的萃取, 这说明  $\text{NO}_3^-$  参与萃取. 选择性研究表明: 除了在高酸度下对 Zr 的显著萃取, TBPO- $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  萃取体系在低酸度下对 U 呈现较好的选择性; 去除 U 后, 在低酸度下该体系对三价 Nd 仍保持较好的选择性. 通过定量比较离子液体中  $\text{NO}_3^-$  进入量, 电喷雾质谱(ESI-MS)和紫外光谱表征确定了 TBPO- $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  中萃取机理的差异性. 萃取中存在两种萃合物, 即  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$  和  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3^+$ , 其中  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$  的比例从  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系到  $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$  体系逐渐增加.

**关键词:** 铀; 离子液体; 萃取三相; 萃取选择性; 萃取机理

中图分类号: O642

## Extraction Mechanism and Selectivity of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ in Tributylphosphine Oxide-Ionic Liquid System

LIU Hai-Wang SHEN Xing-Hai\* CHEN Qing-De

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science on Radiochemistry and Radiation Chemistry Laboratory, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

**Abstract:** The extraction of  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  from aqueous solution was investigated using trioctylphosphine oxide (TOPO) and tributylphosphine oxide (TBPO) in ionic liquids (ILs) ( $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$ ,  $n=2, 4, 6, 8$ ). A third phase was formed in the TOPO- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  and TOPO- $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  extraction systems, whereas the extracted species of TBPO- $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) were well soluble in all ILs. The influence of the concentrations of the extractant, nitric acid, and salt on the extraction efficiency was also investigated. Adding  $\text{HNO}_3$  to the aqueous phase decreased the extraction efficiency. The effect of salt indicates the presence of a cation-exchange mechanism in the extraction. The addition of  $\text{NO}_3^-$  in the aqueous phase increased the extraction efficiency of U, which indicates that  $\text{NO}_3^-$  participates in the extraction. Selective extraction research indicates that TBPO- $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  exhibits good selectivity for U at low acid concentration despite the significant extraction efficiency on Zr at high acid concentration. After removing U, TBPO- $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  still showed high selectivity for Nd at low acid concentration. We also confirmed the difference of the extraction mechanisms among TBPO- $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  by quantitative measurement of  $\text{NNO}_3^-$  in ILs, electrospray ionization mass spectroscopy (ESI-MS), and UV spectroscopy. There are two extraction species ( $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$  and  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3^+$ ) and the proportion of  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$  increases from  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  to  $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$ .

Received: January 13, 2015; Revised: March 19, 2015; Published on Web: March 20, 2015.

\*Corresponding author. Email: xshen@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62765915.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (91226112).

国家自然科学基金(91226112)资助项目

**Key Words:** Uranium; Ionic liquid; Extraction third phase; Extraction selectivity; Extraction mechanism

## 1 引言

近年来离子液体在乏燃料后处理中的潜在应用引起人们的广泛关注. 离子液体是一种由有机阳离子和有机或无机阴离子构成的, 在室温或者室温附近呈液体状态的有机盐类物质, 又称室温离子液体. 与传统有机溶剂相比, 离子液体的很多特性, 比如低蒸气压、高稳定性和宽电化学窗口等对金属离子萃取十分有利.<sup>1-3</sup> 普雷克斯(Purex)流程是在核燃料后处理中经典的处理工艺, 但是由于采用挥发性稀释剂可能导致一些安全问题. 采用离子液体作为稀释剂能够充分利用离子液体的上述优点, 实现绿色萃取. 目前离子液体应用于萃取过程中仍然存在一些问题, 如离子液体的流失和不易反萃问题. 很多课题组都在进行相关研究试图了解并解决相关问题, 例如采用电化学沉积<sup>3,4</sup>和超临界CO<sub>2</sub>进行有效反萃以及辐照稳定性<sup>5</sup>问题. 本课题组近年来也在离子液体萃取放射性核素和反萃方面做了一定的研究.<sup>6-14</sup>

在核燃料循环中, 将乏燃料中的铀提取出来再利用能够显著提高铀资源利用率, 对核能源的可持续发展具有重要意义. 对于离子液体体系中萃取铀的研究已经有了较多报导.<sup>15-32</sup> Giridhar等<sup>15,16</sup>研究了三丁基磷酸酯(TBP)在C<sub>4</sub>mimNTf<sub>2</sub>和C<sub>4</sub>mimPF<sub>6</sub>中萃取UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>的行为, 发现在C<sub>4</sub>mimNTf<sub>2</sub>中有着较高的萃取效率, 同时还研究了硝酸对于萃取效率的影响. Dietz等<sup>17</sup>研究了含不同碳链长度的离子液体C<sub>n</sub>mimNTf<sub>2</sub> (n=5, 8, 10)中TBP对UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>的萃取, 发现在低酸度下短链离子液体有着较高的萃取效率, 而在高酸度下, 三种离子液体萃取效率差异不大. Wang等<sup>18</sup>也研究了TBP在C<sub>4</sub>mimNTf<sub>2</sub>中萃取UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 并利用超临界CO<sub>2</sub>对其进行了反萃, 他们认为在超临界CO<sub>2</sub>中UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>以UO<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的形式存在. Visser等<sup>19,20</sup>利用正辛基苯基-N,N-二异丁基胺基甲酰基甲基氧化膦(CMPO)作为萃取剂在C<sub>4</sub>mimPF<sub>6</sub>和C<sub>8</sub>mimNTf<sub>2</sub>中对铀进行萃取, 并以X射线吸收精细结构(EXAFS)研究了萃取后离子液体相中UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>的配位结构, 发现在正十二烷中萃合物的结构为UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CMPO)<sub>2</sub>, 而在离子液体体系中, 萃合物以UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(CMPO)<sup>+</sup>的状态存在. Cocalia等<sup>21</sup>分别以二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸和二(2-乙基己基)磷酸

(HDEHP)研究了在C<sub>10</sub>mimNTf<sub>2</sub>中对UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>和Am<sup>3+</sup>的萃取, 发现UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>与两个萃取剂分子结合配位, 而Am<sup>3+</sup>与三个萃取剂分子配位. Shen<sup>22</sup>和Rout<sup>23</sup>等用二酰胺类萃取剂研究了C<sub>n</sub>mimNTf<sub>2</sub>和C<sub>n</sub>mimPF<sub>6</sub>中对UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>、Th<sup>4+</sup>、Pu<sup>4+</sup>和Am<sup>3+</sup>的萃取, 并研究了酸效应和不同核素之间的分离系数. 本文以三丁基氧化膦(TBPO)作为传统萃取剂三烷基氧化膦的代表, 具体考察萃取过程中是否出现三相问题, 在离子液体中萃取UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的酸效应、盐效应. 此外, 还研究了UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>相对于一些常见放射性核素的萃取选择性, 并确定可能的萃取机理.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂

C<sub>n</sub>mimNTf<sub>2</sub>由1-烷基-3-甲基咪唑溴盐(C<sub>n</sub>mimBr)和双三氟甲基磺酰亚胺锂盐(LiNTf<sub>2</sub>)通过复分解反应制得.<sup>1</sup> C<sub>n</sub>mimBr和LiNTf<sub>2</sub>购于中国科学院兰州化学物理研究所, 纯度高于99%. TOPO购于Aldrich化学试剂公司, 纯度为99%. TBPO购于百灵威公司, 纯度为98%. UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O购于Chemapol, 纯度大于98.5%. 实验用水为超纯水. 配制的模拟废液所使用的Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CsNO<sub>3</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>, Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O均为分析纯(模拟废液组成见表1). UO<sub>3</sub>经过UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>煅烧得到, UO<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>由UO<sub>3</sub>和HClO<sub>4</sub>合成.

### 2.2 仪器

水溶液中UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>浓度采用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES, Leeman, USA)测量. 水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度以Dionex model ICS-900 (Dionex Corporation, USA)离子色谱测量, 数据通过Chrome-

表1 选择性萃取UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>实验中所使用的模拟废液(SLW)的组成<sup>11</sup>

Table 1 Compositions of simulated liquid waste (SLW) used in the selective extraction experiment of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup><sup>11</sup>

Element	C/(g·dm <sup>-3</sup> )	Element	C/(g·dm <sup>-3</sup> )
Sr	0.54	Ru	0.38
Cs	0.54	Ni	0.17
Zr	0.68	Nd	1.00
Cr	0.34	U	2.38
Re	0.15		

leon 7.0 软件处理. 紫外光谱测量在 U-3010 (HITACHI, Japan) 紫外-可见光谱仪上进行. 离子液体的消解在微波消解仪 (CEM, USA) 上进行.

### 2.3 方法

以含一定浓度 TBPO 和 TOPO 的  $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) 为有机相, 与一定浓度的硝酸铀酰水溶液按体积比为 1:1 混合在 2 mL 塑料离心管中, 298 K 下振荡 3 h 后离心分离. 用 ICP-AES 测量水相中铀的初始浓度 ( $C_i$ ) 和水相中剩余的铀浓度 ( $C_e$ ) (测量误差约为 5%). 铀的萃取效率  $E$  由式(1)计算得到:

$$E = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

对于水相中  $\text{NO}_3^-$  浓度的测量, 采用 IonPacAS16 (250 mm × 4 mm) 分析柱和 IonPacAG16 (50 mm × 4 mm) 保护柱, KOH 水溶液作为洗脱剂, 浓度为 30 mol · L<sup>-1</sup>, 流速为 0.8 mL · min<sup>-1</sup>. 采用 ASRS-300 型抑制器, 以 75 mA 电流进行电抑制.  $\text{NO}_3^-$  的出峰时间在 6 min 左右.

## 3 结果与讨论

### 3.1 三相形成

研究发现, TOPO 在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  和  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  中萃取 10 mmol · L<sup>-1</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  时两相界面出现了黄色的油状物, 下层离子液体相没有出现明显黄色的萃合物. 在  $\text{C}_6\text{mimNTf}_2$  和  $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$  中两相间没有出现类似的第三相, 而下层离子液体相呈现黄色. 为了考察 TOPO 为萃取剂时萃合物是否进入离子液体相, 我们将离子液体相进行微波消解, 进而测量  $\text{UO}_2^{2+}$  浓度. 实验结果如表 2 所示, 可发现 TOPO 在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  和  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  中萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  后, 水相

和离子液体相均检测不出  $\text{UO}_2^{2+}$  的存在, 说明此时萃合物不能溶进离子液体相, 而是以第三相的形式出现在两相界面. 这也和我们观察到的两相之间出现黄色油状物的现象相符合. 对于  $\text{C}_6\text{mimNTf}_2$  和  $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$ , 通过消解可以从离子液体相中检测出  $\text{UO}_2^{2+}$ , 说明此时萃合物能够很好地溶进离子液体相中. TOPO 在离子液体  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  和  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  中萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  出现三相的原因是短碳链离子液体极性相对较大, 而萃合物中含有的 TOPO 具有很长的烷基链, 因此导致萃合物在短碳链离子液体中溶解度下降, 出现第三相. 三相的形成会阻碍液液萃取在实际中的应用.

与 TOPO 体系不同, TBPO 体系在不同碳链长度离子液体中均没有三相出现, 萃合物能够很好地溶进离子液体中. 因为 TBPO 具有较短的烷基链, 配体烷基链的减短能够增加萃合物在短碳链离子液体中的溶解度. 显然, TBPO- $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) 在萃取铀酰中具有更好的应用前景, 因此下文均以 TBPO 为代表来研究其萃取选择性和萃取机理.

### 3.2 萃取剂浓度影响

图 1 显示了 TBPO 在  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  中对  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  以及不同碳链离子液体 ( $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$ ) ( $n=2, 4, 6, 8$ ) 中对  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  的萃取. 对比研究 TBPO 在  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  中萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ , 可以发现在相同的萃取剂浓度下, TBPO 对于同浓度的  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  的萃取效率要高于对  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  的萃取效率. 例如 50 mmol · L<sup>-1</sup> TBPO 在  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  中对于 10 mmol · L<sup>-1</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  的萃取效率能够达到近 100%, 而对于  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  只能达到 84%. 由此可初步推测,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  的  $\text{NO}_3^-$  对于离子液体体系中萃取

表 2 50 mmol · L<sup>-1</sup> TOPO 和 TBPO 在  $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) 中萃取 10 mmol · L<sup>-1</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  后水相和离子液体(IL)相中  $\text{UO}_2^{2+}$  的浓度以及第三相形成的现象

Table 2 Concentrations of  $\text{UO}_2^{2+}$  in aqueous and ionic liquid (IL) phases, and the phenomena of the third phase formation after extracting 10 mmol · L<sup>-1</sup>  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  by 50 mmol · L<sup>-1</sup> TOPO and TBPO in  $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ )

Extraction system	$C(\text{UO}_2^{2+})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$		Phenomenon
	aqueous phase	IL phase	
TOPO- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$	0	0	a yellow third phase at the two-phase interphase
TOPO- $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$	0	0.06	a yellow third phase at the two-phase interphase
TOPO- $\text{C}_6\text{mimNTf}_2$	0	8.40	IL phase is yellow, no third phase at the two-phase interphase
TOPO- $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$	0.30	8.87	IL phase is yellow, no third phase at the two-phase interphase
TBPO- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$	0	9.21	IL phase is yellow, no third phase at the two-phase interphase
TBPO- $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$	0	8.99	IL phase is yellow, no third phase at the two-phase interphase
TBPO- $\text{C}_6\text{mimNTf}_2$	0.21	8.56	IL phase is yellow, no third phase at the two-phase interphase
TBPO- $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$	0.75	8.27	IL phase is yellow, no third phase at the two-phase interphase

TOPO: trioctylphosphine oxide, TBPO: tributylphosphine oxide



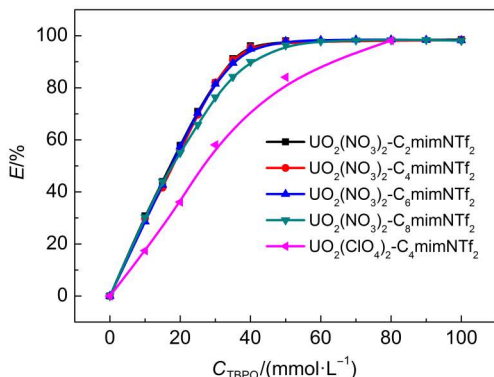


图1 TBPO在 $C_n$ mimNTf<sub>2</sub> ( $n=2, 4, 6, 8$ )中萃取 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和在 $C_4$ mimNTf<sub>2</sub>中萃取 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ 的萃取效率( $E$ )随萃取剂浓度变化的曲线  
Fig.1 Dependence of the extraction efficiency ( $E$ ) of  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  in  $C_n$ mimNTf<sub>2</sub> ( $n=2, 4, 6, 8$ ) and  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  in  $C_4$ mimNTf<sub>2</sub> on the concentration of TBPO

也起着一定的作用,可能参与萃合物的形成。

比较TBPO在不同碳链离子液体( $C_n$ mimNTf<sub>2</sub>)中萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的浓度曲线,可以发现萃取效果几乎相同.我们推测TBPO在 $C_n$ mimNTf<sub>2</sub>中,其萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 可能是一种阳离子交换机理.随着 $C_n$ mimNTf<sub>2</sub>碳链增长,其阳离子交换能力会减弱,导致萃取效率降低.但是另一方面,水相 $\text{NO}_3^-$ 可能会促进萃合物在长碳链离子液体中形成,增加萃取效率.上述两方面相反作用可能导致了TBPO在不同长链离子液体 $C_n$ mimNTf<sub>2</sub>中萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的效率基本相同. TOPO在 $C_n$ mimNTf<sub>2</sub>中萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 也发现了类似结果,其萃取效率随着 $C_n$ mimNTf<sub>2</sub>中碳链的长度变化很小(图略).

### 3.3 酸效应和盐效应

图2表示TBPO在 $C_4$ mimNTf<sub>2</sub>中萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的酸效应和盐效应曲线.从图2中可以看出,水相 $\text{HNO}_3$ 浓度低于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,萃取效率基本稳定在85%左右,而当水相 $\text{HNO}_3$ 浓度高于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,萃取效率开始明显降低.水相加入 $\text{HNO}_3$ 对于萃取的影响可以归因于其与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的竞争萃取.在普通溶剂萃取中,三烷基氧磷对水相 $\text{HNO}_3$ 有一定的萃取效率.<sup>33</sup>在离子液体萃取体系中, $\text{HNO}_3$ 可能存在和普通溶剂类似的影响.

为了研究TBPO在离子液体中的萃取机理,我们研究其萃取的盐效应.如图2所示,萃取效率随着水相 $\text{LiNTf}_2$ 浓度的增大而上升.这可以进一步说明TBPO在 $C_4$ mimNTf<sub>2</sub>中萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 是一种阳离

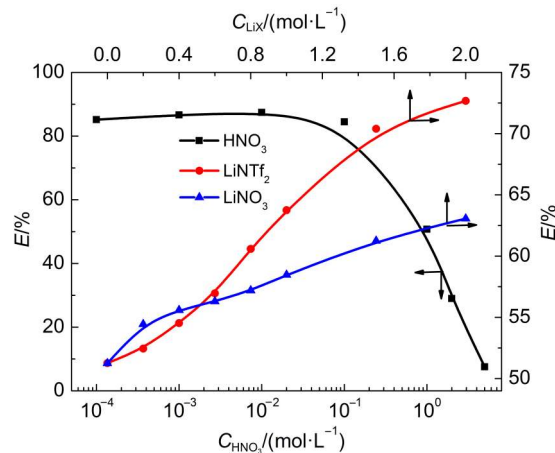


图2 TBPO在 $C_4$ mimNTf<sub>2</sub>中萃取 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的萃取效率随着水相硝酸和盐浓度变化的曲线  
Fig.2 Dependence of the extraction efficiency of  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  by TBPO- $C_4$ mimNTf<sub>2</sub> on the concentration of  $\text{HNO}_3$  and salts in the aqueous phase

子交换机理(详见下文分析)。

### 3.4 萃取选择性

研究从含有多种裂片元素的水溶液中选择性萃取 $\text{UO}_2^{2+}$ 很有必要.本文选择TBPO- $C_4$ mimNTf<sub>2</sub>体系作为代表,研究其对于模拟废液中各种元素的萃取选择性.所配制的模拟废液含U、Cs、Re、Zr、Nd、Sr、Cr、Ru和Ni 9种元素.其中, Sr和Cs是两种重要的裂片元素, Re是作为Tc的替代元素,用Nd来模拟三价的镧系元素.以TBPO- $C_4$ mimNTf<sub>2</sub>体系对模拟废液进行萃取,结果发现只有U、Cs、Re和Zr四种元素被萃取,而其他元素在硝酸浓度为 $0-5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内均不被萃取.从图3可以看出,在硝酸浓度低于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时能选择性萃取U,当酸度逐渐提高时, Re和Cs的萃取效率变化不大,而Zr的萃取效率会显著上升,同时U的萃取效率也会逐渐下降.因此利用TBPO- $C_4$ mimNTf<sub>2</sub>体系选择性地萃取U应该在 $\text{HNO}_3$ 浓度低于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时进行.当模拟废液中U被分离出来后,继续用TBPO- $C_4$ mimNTf<sub>2</sub>体系萃取剩余的元素,发现在低酸度下能够选择性地萃取出Nd(图4),其他元素的萃取可以忽略.与前面萃取U类似,在高酸度下Zr也会对萃取Nd有着显著的干扰.因此我们通过控制萃取体系的酸度可以先将体系中U选择性萃取出来,然后再选择性地萃取出三价镧系元素和次锕系元素,最后进行三价镧系元素和三价锕系元素的分离。

### 3.5 萃取机理

#### 3.5.1 定量拟合

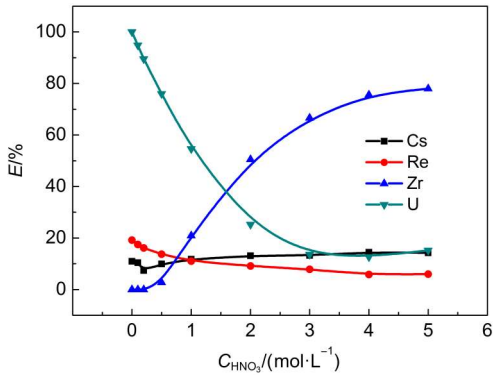


图3 不同 $HNO_3$ 浓度下TBPO ( $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )- $C_4\text{mimNTf}_2$ 体系对模拟废液的萃取效率

Fig.3 Dependence of the extraction efficiency of SLW by TBPO ( $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )- $C_4\text{mimNTf}_2$  on the concentration of  $HNO_3$

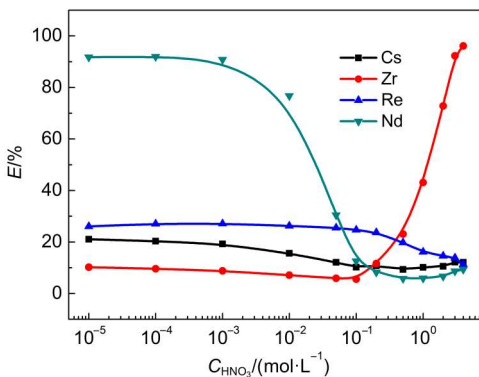


图4 不同 $HNO_3$ 浓度下TBPO ( $150\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )- $C_4\text{mimNTf}_2$ 体系对萃取完 $UO_2^{2+}$ 的模拟废液(不含U)的萃取效率

Fig.4 Dependence of the extraction efficiency of SLW (without U) by TBPO ( $150\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )- $C_4\text{mimNTf}_2$  on the concentration of  $HNO_3$

上述研究表明  $NO_3^-$  会参与TBPO在  $C_4\text{mimNTf}_2$  中萃取  $UO_2(NO_3)_2$  的过程. 为了研究  $NO_3^-$  参与萃取的具体数目, 本文研究了在不同碳链长度的  $C_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) 中  $NO_3^-$  进入离子液体相的浓度. 图5固定水相  $UO_2(NO_3)_2$  的浓度( $pH=3.3$ ), 在不加酸的情况下, 研究了进入离子液体相  $NO_3^-$  的浓度随着萃取剂浓度的增加而变化的曲线. 从图中可以看出, 当TBPO浓度从0增加到  $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 进入离子液体相的  $NO_3^-$  的浓度变化趋势在不同离子液体中差异很明显. 在  $C_2\text{mimNTf}_2$  中, 离子液体相中  $NO_3^-$  的浓度先逐渐上升到  $2-3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 然后开始逐渐下降. 这表明TBPO在  $C_2\text{mimNTf}_2$  中萃取  $UO_2(NO_3)_2$  时一定数量的  $NO_3^-$  会参与萃取; 随着萃取剂浓度的增加, 进入离子液体相的  $NO_3^-$  慢慢减少, 直至为零, 表明此时  $NO_3^-$  全部留在水相, 不进入离子液

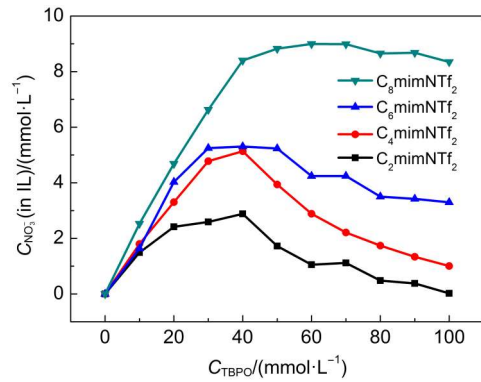


图5 TBPO在 $C_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ )中萃取  $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $UO_2(NO_3)_2$ 后离子液体相进入的 $NO_3^-$ 浓度随着萃取剂浓度变化的曲线

Fig.5 Relationship between the concentrations of  $NO_3^-$  and TBPO in  $C_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) phase after TBPO extracting  $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $UO_2(NO_3)_2$

体相中. 与  $C_2\text{mimNTf}_2$  体系相比, TBPO在  $C_8\text{mimNTf}_2$  萃取  $UO_2(NO_3)_2$  的过程中,  $NO_3^-$  进入的最高浓度高于  $C_2\text{mimNTf}_2$  体系. 而且当TBPO浓度增加到  $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  以上时, 进入  $C_8\text{mimNTf}_2$  的  $NO_3^-$  浓度基本维持稳定. 对于  $C_4\text{mimNTf}_2$  和  $C_6\text{mimNTf}_2$  体系, 进入离子液体相的  $NO_3^-$  浓度变化趋势介于  $C_2\text{mimNTf}_2$  和  $C_8\text{mimNTf}_2$  之间, 说明萃取机理随着离子液体碳链的增长逐渐变化.

为了确定萃合物组成, 定量研究了TBPO萃取  $UO_2(NO_3)_2$  时进入不同碳链长度离子液体相的  $NO_3^-$  和  $UO_2^{2+}$  的浓度关系, 如图6所示. 可以看出在  $C_8\text{mimNTf}_2$  中两者呈线性, 斜率近似为1, 表明  $UO_2^{2+}$  和  $NO_3^-$  是以1:1的形式进入离子液体相中的, 萃合物

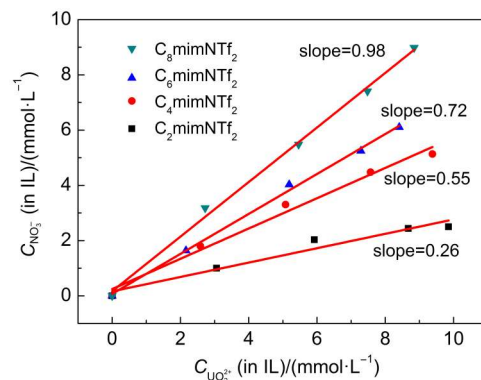


图6 TBPO在 $C_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ )中萃取  $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $UO_2(NO_3)_2$ 后进入离子液体相中的 $NO_3^-$ 浓度和 $UO_2^{2+}$ 浓度的线性拟合

Fig.6 Linear relationship between the concentrations of  $NO_3^-$  and  $UO_2^{2+}$  in  $C_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) phase after TBPO extracting  $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $UO_2(NO_3)_2$

可以表示为  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_n(\text{NO}_3)^+$ . 在  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  中, 直线斜率约为  $1/4$ , 表明  $\text{NO}_3^-$  进入离子液体相中的数目比进入  $\text{C}_3\text{mimNTf}_2$  中的少很多, 推断萃合物可能为  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_n(\text{NO}_3)^+$  和  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_n^{2+}$ , 并混合存在于

$\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  中. 对于  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  和  $\text{C}_6\text{mimNTf}_2$  来说, 直线斜率介于  $1$  和  $1/4$  之间, 分别为  $0.55$  和  $0.72$ , 说明  $\text{NO}_3^-$  进入  $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  中的比例随着碳链的增长而逐渐增加.

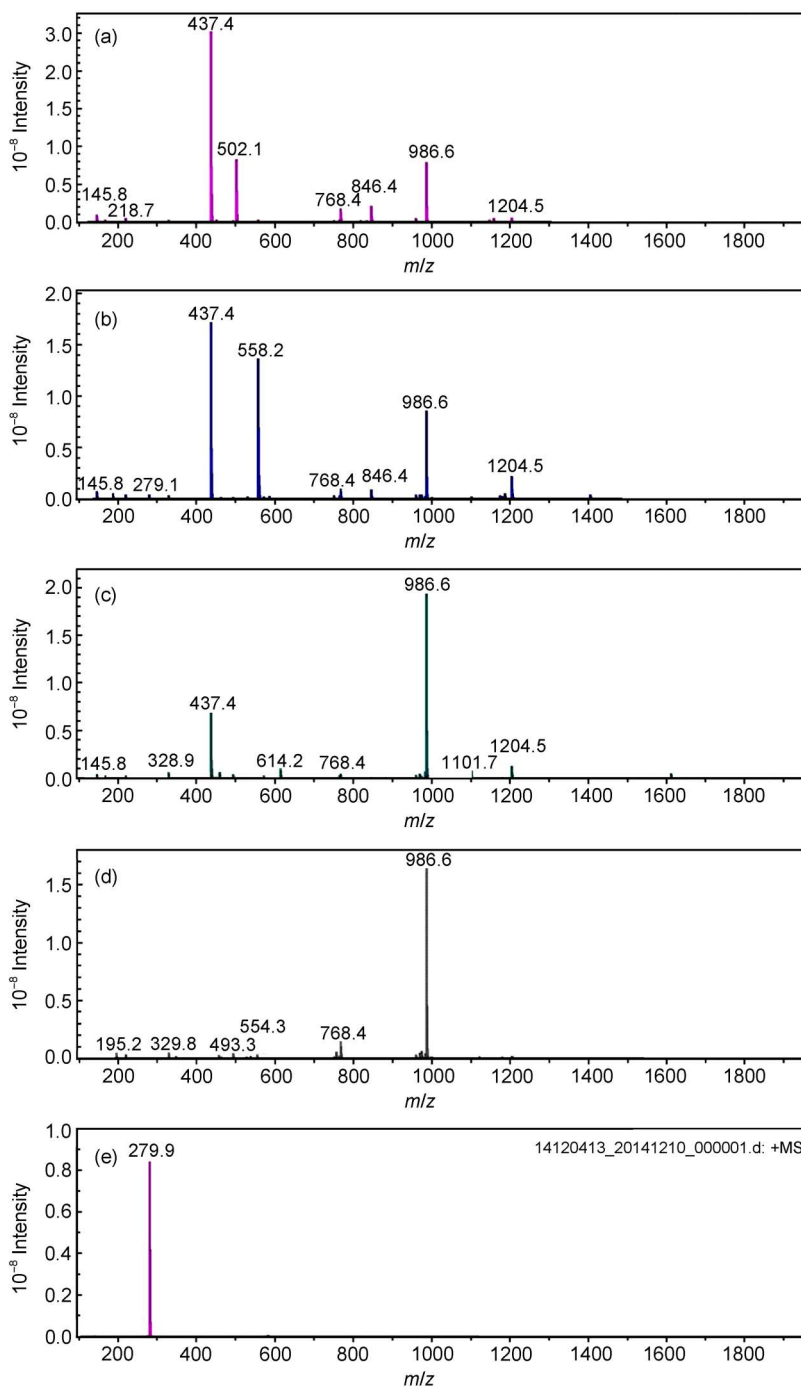


图7 TBPO ( $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )- $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2$  (a),  $n=4$  (b),  $n=6$  (c),  $n=8$  (d))萃取  $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 后离子液体相的电喷雾质谱(ESI-MS)阳离子谱和TBPO ( $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )- $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 萃取  $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 后离子液体相的ESI-MS阴离子谱(e)

Fig.7 Positive ion spectra of electrospray ionization mass spectra (ESI-MS) of IL phases after extracting  $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  by TBPO ( $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )- $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2$  (a),  $n=4$  (b),  $n=6$  (c),  $n=8$  (d)) and negative ion spectrum of ESI-MS in the case of  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  (e)

### 3.5.2 质谱表征

为了确定在不同离子液体中 TBPO 萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  的萃合物结构, 我们利用电喷雾质谱 (ESI-MS) 来表征萃取后离子液体相. 图 7 是 TBPO 在萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  后离子液体相的 ESI-MS 谱图. 从图 7(a) 可看出,  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  中存在  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$  和  $[\text{UO}_2(\text{TBPO})_3^{2+} + \text{NTf}_2^-]^+$  两种物种, 质荷比 ( $m/z$ ) 分别为 986.6 和 1204.5, 从而进一步证实了前文关于 TBPO- $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  中萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  可能存在两种混合萃合物结构的推测. 质谱图中强度相对较大的峰 ( $m/z=437.4$ ) 代表萃取剂和氢离子的聚集体  $[\text{2TBPO} + \text{H}]^+$ . 在 TBPO- $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  和 TBPO- $\text{C}_6\text{mimNTf}_2$  萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  后离子液体相质谱阳离子图 (图 7(b, c)) 中, 可发现  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$  ( $m/z=986.6$ ) 和  $[\text{UO}_2(\text{TBPO})_3^{2+} + \text{NTf}_2^-]^+$  ( $m/z=1204.5$ ) 两个峰的存在, 而在 TBPO- $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$  中则只能发现  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$  ( $m/z=986.6$ ) 峰. 这也与之前推测的 TBPO- $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  体系萃合物结构为  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$  相一致. 比较不同  $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) 质谱峰中  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$  ( $m/z=986.6$ ) 的相对强度, 可以发现其随离子液体碳链的增长逐渐增加, 在  $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$  体系中 (图 7(d)) 具有最高的相对强度, 远远高于其他碎片峰. 说明萃合物  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$  在长碳链离子液体中占主导. 所有  $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) 萃取体系的质谱阴离子均只在  $m/z=279.9$  处有峰, 代表离子液体的阴离子  $\text{NTf}_2^-$  (图 7(e) 以  $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$  体系为例给出阴离子质谱图). 各体系质谱峰的归属如表 3 所示.

### 3.5.3 紫外-可见光谱表征

对比萃取后不同碳链长度离子液体中的紫外-可见光谱图 (图 8) 可以看出, 随着碳链的增长其主峰的位置略有红移, 从 422 nm ( $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ ) 逐渐移动到 425 nm ( $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$ ). 紫外吸收的位置与不同碳链长度离子液体中 TBPO 萃取  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  的萃合物结构存在差异有关. 根据前面  $\text{NO}_3^-$  的定量测量结果, 此峰位置的偏差可以归结于  $\text{NO}_3^-$  进入离子液体中的差异性.

总结上面萃取过程的萃取机理, 我们可以写出以下方程.

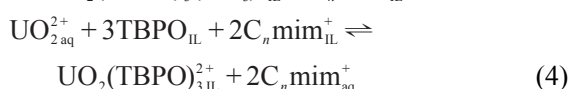
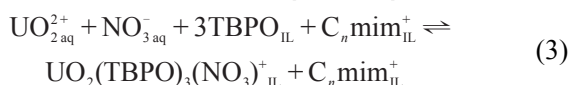
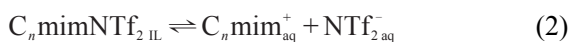


表 3 200  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBPO- $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) 萃取 40  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  后离子液体相 ESI-MS 中各峰的归属

Table 3 Peak positions associated in the ESI-MS of IL phase after extracting 40  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  by 200  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBPO- $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ )

IL	Species	$m/z$
$\text{C}_2\text{mimNTf}_2$	$[\text{UO}_2(\text{TBPO})_3^{2+} + \text{NTf}_2^-]^+$	1204.5
	$\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$	986.6
	$\text{UO}_2(\text{TBPO})_2(\text{NO}_3)^+$	768.4
	$[\text{2C}_2\text{mim}^+ + \text{NTf}_2^-]^+$	502.1
	$[\text{2TBPO} + \text{H}]^+$	437.4
	$\text{NTf}_2^-$	279.9
$\text{C}_4\text{mimNTf}_2$	$[\text{UO}_2(\text{TBPO})_3^{2+} + \text{NTf}_2^-]^+$	1204.5
	$\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$	986.6
	$\text{UO}_2(\text{TBPO})_2(\text{NO}_3)^+$	768.4
	$[\text{2C}_4\text{mim}^+ + \text{NTf}_2^-]^+$	558.2
	$[\text{2TBPO} + \text{H}]^+$	437.4
	$\text{NTf}_2^-$	279.9
$\text{C}_6\text{mimNTf}_2$	$[\text{UO}_2(\text{TBPO})_3^{2+} + \text{NTf}_2^-]^+$	1204.5
	$\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$	986.6
	$\text{UO}_2(\text{TBPO})_2(\text{NO}_3)^+$	768.4
	$[\text{2C}_6\text{mim}^+ + \text{NTf}_2^-]^+$	614.2
	$[\text{2TBPO} + \text{H}]^+$	437.4
	$\text{NTf}_2^-$	279.9
$\text{C}_8\text{mimNTf}_2$	$\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$	986.6
	$\text{UO}_2(\text{TBPO})_2(\text{NO}_3)^+$	768.4
	$\text{NTf}_2^-$	279.9

The peak intensity of  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$  in  $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$  extraction system is very high, which results in the disappear of peak of  $[\text{2C}_8\text{mim}^+ + \text{NTf}_2^-]^+$ .

图 2 中  $\text{LiNTf}_2$  加入能增加萃取效率可通过上述方程进行解释,  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  在水中存在着溶解和解离平衡 ((2) 式), 当水相加入一定量  $\text{NTf}_2^-$  时,  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  在水中的解离平衡发生了移动, 减少了水相  $\text{C}_4\text{mim}^+$  浓度, 从而促进萃取平衡 ((3) 和 (4) 式) 向萃取方向移动, 提高了萃取效率.<sup>12</sup> 与加入  $\text{HNO}_3$  抑制萃取相比, 水相  $\text{LiNO}_3$  的加入能使得萃取效率有所提高, 表明  $\text{NO}_3^-$  在萃取的过程中起着一定的作用, 参与了萃取.

本文研究的萃取体系均为阳离子交换机理, 不同碳链离子液体对于萃取过程机理的影响可以归结于其萃取过程中  $\text{C}_n\text{mim}^+$  与萃合物交换能力的差异性. 短碳链离子液体更容易和萃取过程中形成的高电荷阳离子萃合物进行交换, 因此在不同碳链长度离子液体中, 萃取机理有所差异.  $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$  体系中萃取按照 (3) 式进行, 因为电荷数较小的萃取物种  $\text{UO}_2(\text{TBPO})_3(\text{NO}_3)^+$  在极性相对较小的  $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$  中



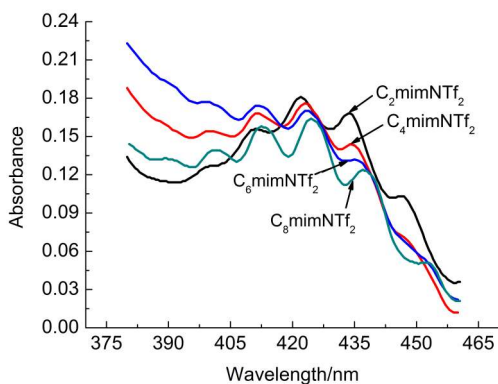


图8 TBPO (40 mmol·L<sup>-1</sup>)-C<sub>n</sub>mimNTf<sub>2</sub> (n=2, 4, 6, 8) 萃取 10 mmol·L<sup>-1</sup> UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>后离子液体相的紫外-可见吸收光谱

Fig.8 UV-Vis absorption spectra of IL phase after extracting 10 mmol·L<sup>-1</sup> UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> by TBPO (40 mmol·L<sup>-1</sup>)-C<sub>n</sub>mimNTf<sub>2</sub> (n=2, 4, 6, 8)

能够很好稳定。随着离子液体的碳链长度减短, 极性相对较大的C<sub>2</sub>mimNTf<sub>2</sub>能够稳定一部分电荷数为2的UO<sub>2</sub>(TBPO)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>物种。而且(4)式交换的C<sub>n</sub>mim<sup>+</sup>数目也比(3)式多, 因此是更容易在易解离离子液体C<sub>2</sub>mimNTf<sub>2</sub>中进行。结合离子液体中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>的线性拟合结果, 可以得出在C<sub>2</sub>mimNTf<sub>2</sub>中萃取过程是按照(3)和(4)两种萃取方程式进行, 有两种萃合物(UO<sub>2</sub>(TBPO)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>和UO<sub>2</sub>(TBPO)<sub>3</sub><sup>2+</sup>)共同存在, 在C<sub>8</sub>mimNTf<sub>2</sub>中主要以(3)式进行, 萃合物主要为UO<sub>2</sub>(TBPO)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>。

#### 4 结论

TBPO在C<sub>n</sub>mimNTf<sub>2</sub> (n=2, 4, 6, 8)中能够高效萃取UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。TBPO在C<sub>n</sub>mimNTf<sub>2</sub> (n=2, 4, 6, 8)中均无三相形成。萃取过程中的酸效应能由HNO<sub>3</sub>的竞争萃取来解释, 盐效应可由TBPO-C<sub>n</sub>mimNTf<sub>2</sub>体系萃取UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的阳离子交换机理得以阐述。TBPO-C<sub>n</sub>mimNTf<sub>2</sub>在低酸度下能够选择性地从常见裂片元素中逐步萃取分离U和Nd, 而Zr在高酸度下对萃取有一定干扰。在不同碳链离子液体中萃取机理有所差异, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>进入离子液体相中的数目与离子液体密切相关。随着离子液体碳链逐渐增长, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>进入离子液体的数目逐渐增加。定量测定NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度、电喷雾质谱和紫外光谱表征进一步证明了在C<sub>8</sub>mimNTf<sub>2</sub>中萃合物为UO<sub>2</sub>(TBPO)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 而在C<sub>n</sub>mimNTf<sub>2</sub> (n=2, 4, 6)中萃合物为UO<sub>2</sub>(TBPO)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>和UO<sub>2</sub>(TBPO)<sub>3</sub><sup>2+</sup>的混合物种, 前者的比例随着离子液体碳链增长而增加。

#### References

- (1) Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168. doi: 10.1021/ic951325x
- (2) Mekki, S.; Wai, C. M.; Billard, I.; Moutiers, G.; Burt, J.; Yoon, B.; Wang, J. S.; Gaillard, C.; Ouadi, A.; Hesemann, P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1760.
- (3) Rao, C. J.; Venkatesan, K. A.; Nagarajan, K.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4718. doi: 10.1016/j.electacta.2009.03.074
- (4) Rao, C. J.; Venkatesan, K. A.; Nagarajan, K.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1911. doi: 10.1016/j.electacta.2007.08.043
- (5) Wang, S. J.; Ao, Y. Y.; Zhou, H. Y.; Yuan, L. Y.; Peng, J.; Zhai, M. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 1597. [王硕珏, 敖银勇, 周瀚洋, 袁立永, 彭静, 翟茂林. 物理化学学报, **2014**, *30*, 1597.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201406271
- (6) Yuan, L. Y.; Xu, C.; Peng, J.; Xu, L.; Zhai, M. L.; Li, J. Q.; Wei, G. S.; Shen, X. H. *Dalton Trans.* **2009**, *38*, 7873.
- (7) Xu, C.; Shen, X. H.; Chen, Q. D.; Gao, H. C. *Sci. China-Chem.* **2009**, *52*, 1858. doi: 10.1007/s11426-009-0268-8
- (8) Xu, C.; Yuan, L. Y.; Shen, X. H.; Zhai, M. L. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3897. doi: 10.1039/b925594j
- (9) Sun, T. X.; Wang, Z. M.; Shen, X. H. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *390*, 8. doi: 10.1016/j.ica.2012.04.005
- (10) Gao, S.; Sun, T.; Chen, Q.; Shen, X. H. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *263*, 562. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.10.014
- (11) Sun, T. X. Application of Ionic Liquids in the Extraction of Sr, Cs, U, and Tc. Ph.D. Dissertation, Peking University, Beijing, 2013. [孙涛祥. 离子液体体系萃取Sr, Cs, U和Tc等元素的研究[D]. 北京: 北京大学, 2013.]
- (12) Sun, T. X.; Shen, X. H.; Chen, Q. D. *Sci. China-Chem.* **2013**, *56*, 782. doi: 10.1007/s11426-013-4859-z
- (13) Sun, T. X.; Shen, X. H.; Chen, Q. D.; Ma, J. Y.; Zhang, S.; Huang, Y. Y. *Radiat. Phys. Chem.* **2013**, *83*, 74. doi: 10.1016/j.radphyschem.2012.10.004
- (14) Wu, J. K.; Shen, X. H.; Chen, Q. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 1705. [吴京珂, 沈兴海, 陈庆德. 物理化学学报, **2013**, *29*, 1705.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201306043
- (15) Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2005**, *265*, 31. doi: 10.1007/s10967-005-0785-7
- (16) Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Subramaniam, S.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. *J. Alloy. Compd.* **2008**, *448*, 104. doi: 10.1016/j.jallcom.2007.03.115
- (17) Dietz, M. L.; Stepinski, D. C. *Talanta* **2008**, *75*, 598. doi: 10.1016/j.talanta.2007.11.051
- (18) Wang, J. S.; Sheaff, C. N.; Yoon, B.; Addleman, R. S.; Wai, C. M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4458. doi: 10.1002/chem.v15:17
- (19) Visser, A. E.; Jensen, M. P.; Laszak, I.; Nash, K. L.; Choppin, G. R.; Rogers, R. D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2197. doi: 10.1021/



- ic026302e
- (20) Visser, A. E.; Rogers, R. D. *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 109. doi: 10.1016/S0022-4596(02)00193-7
- (21) Cocalia, V. A.; Jensen, M. P.; Holbrey, J. D.; Spear, S. K.; Stepinski, D. C.; Rogers, R. D. *Dalton Trans.* **2005**, 1966.
- (22) Shen, Y.; Tan, X.; Wang, L.; Wu, W. *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *78*, 298. doi: 10.1016/j.seppur.2011.01.042
- (23) Rout, A.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *221*, 62.
- (24) Ouadi, A.; Klimchuk, O.; Gaillard, C.; Billard, I. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1160. doi: 10.1039/b703642f
- (25) Srmcic, M.; Kogelnig, D.; Stojanovic, A.; Koerner, W.; Krachler, R.; Wallner, G. *Appl. Radiat. Isot.* **2009**, *67*, 2146. doi: 10.1016/j.apradiso.2009.04.011
- (26) Bell, T. J.; Ikeda, Y. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10125. doi: 10.1039/c1dt10755k
- (27) Billard, I.; Ouadi, A.; Jobin, E.; Champion, J.; Gaillard, C.; Georg, S. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*, 577. doi: 10.1080/07366299.2011.566494
- (28) Pribylova, G. A. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, *288*, 693. doi: 10.1007/s10967-011-1014-1
- (29) Bonnaffé-Moity, M.; Ouadi, A.; Mazan, V.; Miroshnichenko, S.; Ternova, D.; Georg, S.; Sypula, M.; Gaillard, C.; Billard, I. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7526. doi: 10.1039/c2dt12421a
- (30) Panja, S.; Mohapatra, P. K.; Tripathi, S. C.; Gandhi, P. M.; Janardan, P. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *96*, 289. doi: 10.1016/j.seppur.2012.06.015
- (31) Sengupta, A.; Mohapatra, P. K.; Iqbal, M.; Huskens, J.; Verboom, W. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6970. doi: 10.1039/c2dt12364a
- (32) Quinn, J. E.; Ogden, M. D.; Soldenhoff, K. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2013**, *31*, 538. doi: 10.1080/07366299.2013.775891
- (33) Wei, M.; Feng, X. G.; Chen, J. *Sep. Sci. Technol.* **2013**, *48*, 741. doi: 10.1080/01496395.2012.707732