

典型超分子体系在放射化学领域的应用*

沈兴海** 张京晶 高 嵩 付素珍 孙涛祥
付 婧 张红娟 陈庆德 高宏成

(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 本文主要通过评述两类超分子体系和离子印迹聚合物对重要金属离子的分离研究,阐明超分子化学在放射化学领域的重要应用。第一类超分子体系所含的主体分子有冠醚、杯芳烃、杯芳冠醚等大环化合物。第二类超分子体系主要有反胶束、微乳液和液膜。离子印迹聚合物通过超分子的识别功能实现对离子的选择性分离,而在液膜分离技术中,超分子的输运功能得到了很好的诠释。本文还对超分子化学在放射化学领域的应用前景作了分析展望。

关键词 超分子化学 放射化学 金属离子分离 大环化合物 离子印迹

中图分类号: O615; O641.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2011)07-1386-14

Applications of Typical Supramolecular Systems in the Field of Radiochemistry

Shen Xinghai** Zhang Jingjing Gao Song Fu Suzhen Sun Taoxiang
Fu Jing Zhang Hongjuan Chen Qingde Gao Hongcheng

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

Abstract Supramolecular chemistry is defined as “chemistry beyond the molecule”, bearing on the organized entities of higher complexity that result from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces. Now, the applications of supramolecular chemistry in the realm of radiochemistry have attracted much attention. In this article, the separation of important metal ions by two kinds of supramolecular systems and ionic imprinted polymers (IIP) is discussed, which demonstrates the significant roles of supramolecular systems in the field of radiochemistry. Meanwhile, the first type is supermolecules resulted from the intermolecular association of a host molecule and its substrates, where the host molecules are mainly macrocyclic compounds (such as crown ethers, calixarene, calix crown ethers and so on). The second type is supramolecular assemblies induced by the spontaneous association of a large undefined number of components into a specific phase, including reversed micelles, microemulsions and liquid membranes. IIPs can recognize and separate metal ions selectively, which realizes the recognition function of supramolecular chemistry. The transport function of supramolecular chemistry is also well interpreted in the separation of metal ions by liquid membrane. Besides, the perspectives of supramolecular chemistry in the field of radiochemistry are also presented.

Key words supramolecular chemistry; radiochemistry; separation of metal ions; macrocyclic compounds;

收稿: 2011 年 1 月, 收修改稿: 2011 年 3 月

* 国家自然科学基金项目 (No. 20871009) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助

** Corresponding author e-mail: xshen@pku.edu.cn

ionic imprinting

Contents

- 1 Introduction
- 2 The separation of metal ions by macrocyclic compounds
 - 2.1 Crown ethers
 - 2.2 Calixarenes
 - 2.3 Calix crown ethers
- 3 The separation of metal ions by supramolecular assemblies
 - 3.1 Reversed microemulsions
 - 3.2 Liquid membranes
- 4 Ionic imprinted polymers
- 5 Perspectives

1 引言

超分子化学 (supramolecular chemistry) 主要研究两个或两个以上的化学物种通过非共价分子间作用力缔合在一起而形成的具有更高复杂性和一定功能的组织化的结构^[1]。超分子化学是化学领域一门高度交叉的学科,与物理学、材料科学、信息科学、生命科学等学科紧密相关,处于当代化学前沿。超分子化学奠基人(1987 年度诺贝尔化学奖获得者)、法国 Louis Pasteur 大学 Jean-Marie Lehn 教授称之为“超越分子的化学”,是“分子的社会学”。按照 Lehn 分类法,超分子化学包括部分交叉的两大领域^[1]: (1) 超分子 (supermolecules), 指一定数量的若干个组分 (一个受体及一个或多个底物) 在分子识别原理的基础上,按照特定的构筑方式通过分子间缔合而形成的具有特定功能的寡聚物种; (2) 超分子有序体 (supramolecular assemblies), 指数目不定的大量组分自发缔合产生某个特定的相 (或准相) 而形成的具有一定功能的多分子实体,如胶束、微乳液、囊泡、液晶、膜结构等。构筑超分子体系典型的主体分子有: 冠醚、穴醚、环糊精和杯芳烃等,而超分子的基本功能包括识别和运输。

放射化学是近代化学的分支学科,同时也是核科学的重要组成部分。英国科学家 Cameron 于 1910 年首次给出了放射化学 (radiochemistry) 的定义,即: 放射化学是研究放射性元素及其衰变产物的化学性质和属性的一门科学^[2]。经过一百年的发展,放射化学领域已得到了极大的拓展,但其基础

和核心内容之一仍然是放射性元素化学 (chemistry of radioelements), 包括天然和人工放射性元素化学。前者研究天然放射性元素 (重点是铀和钍) 的化学性质,以及有关它们的提炼精制所涉及的化学工艺; 后者研究人工放射性元素 (重点是钷等超铀元素和主要裂片元素 Sr、Cs 等) 的化学性质和核性质,以及它们的分离、纯化和精制所涉及的化学过程^[2]。显然,上述放射化学的重要研究内容与核工业,尤其是核工业的动脉“核燃料循环”有着紧密的联系。

本文主要通过评述两类超分子体系和离子印迹聚合物对重要金属离子的分离研究,阐明超分子化学在放射化学领域的重要应用。第一类超分子体系包含的主体分子有冠醚、杯芳烃、杯芳冠醚等大环化合物。第二类超分子体系主要有反胶束、微乳液和液膜。离子印迹聚合物是人工制备的超分子结构,不能明确地归属于上述两类超分子体系之中。它是通过超分子的识别功能实现对离子的选择性分离。在液膜分离技术中,超分子的输运功能得到了很好的诠释。论文还对超分子化学在放射化学领域的应用前景作了分析展望。

2 大环化合物分离金属离子

自 1967 年 Pedersen 首次合成冠醚以来,大环化合物 (冠醚、穴醚、杯芳烃、杯芳冠醚等) 的发展日新月异。由于这类分子含有给电子原子 O、S、N,可与金属离子形成稳定的配合物,而且不同腔径的大环对不同金属离子具有配位选择性,因此可以高效、选择性地分离金属离子。另一方面,人们把支链配位基团引入大环中,从而可以有效地进行分子设计达到识别的目的。

2.1 冠醚

冠醚类化合物在金属离子分离中的应用很早就受到人们的关注^[3-7]。研究发现,不同类别的冠醚与金属离子的结合情况不尽相同。Binnemans 等^[8]研究了不同环尺寸的冠醚、氮杂冠醚以及硫杂冠醚与 UO_2^{2+} 的结合情况: UO_2^{2+} 可进入含 6 个氧原子冠醚的中心空穴而形成包合物;较大的氧杂冠醚在近赤道面与 UO_2^{2+} 进行配位;氮杂冠醚在外部与 UO_2^{2+} 配位;而对于硫杂冠醚没有观察到配位发生。通过改变冠醚的分子大小或者将其进行修饰,可以调控主体分子与客体的结合情况^[9,10]。Grüner 等^[9]合成了一系列不同环尺寸的冠醚衍生物,发现随着冠醚

环尺寸的增加,化合物对 Na^+ 的萃取能力下降,而其对 Cs^+ 的萃取能力增加。冠醚类衍生物最重要的应用就是 Sr^{2+} 的萃取分离。清华大学用二环己基-18-冠-6(DCH18C6)-正辛醇体系从模拟高放废液中分离 Sr^{2+} ,系统地研究了废液中其他阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{6+} 的萃取性能。结果表明 DCH18C6 对 Sr^{2+} 有着良好的萃取选择性,除 K^+ 和 Mo^{6+} 等个别离子可被 DCH18C6 部分萃取外,其他阳离子几乎不被萃取。这是由于 Sr^{2+} 和 K^+ 的半径与孔穴半径较为匹配的缘故^[11-13]。美国的 SREX(strontium extraction) 流程包括 0.15M 4,4'-(5')-二叔丁基环己基并-18-冠-6(DtBuCH18C6, 结构见图 1) 以及 1.5M 磷酸三丁酯(TBP) 溶解于 ISOPAR® L 稀释剂中^[14,15],研究表明该体系对 Sr^{2+} 有良好的萃取能力和选择性,能够用于从酸性废液中萃取和回收 Sr^{2+} 。

将冠醚及其衍生物进行聚合或者负载作为固定相来进行分离提取也是研究热点之一^[7]。例如,聚合的冠醚可用于柱层析分离 U(VI)、Th(IV) 和 Ce(III)^[16],该法简单、快速并且有很好的重现性。冠醚的聚合物包合膜(PIM)用以分离 Cs^+ 也有相关报道^[17]。多孔硅珠的孔穴中包含了苯-15-冠-5 环氧树脂或者 DCH18C6 环氧树脂作为柱填料进行液相色谱研究 Sr^{2+} 同位素分离^[18],类似的方法还可以用来定量回收 Sr^{2+} ^[19]。张安运等在将冠醚衍生物固化进行金属离子分离方面做了大量的工作^[20-26],他们将 DtBuCH18C6 与长链醇注入 SiO_2 颗粒中进行吸附实验^[24,27],发现在合适的硝酸浓度下,该复合物表现出对 Sr^{2+} 较强的吸附性能以及优良的选择性。基于该大孔硅基对 Sr^{2+} 的超分子识别性能,他们发展了一种新的分离 Sr^{2+} 的 SPEC(strontium/cesium partitioning from HLW by extraction chromatography) 流程,该方法具有有机溶剂用量少、操作过程更简洁、不形成第三相、更好的耐酸以及抗辐照性能等优点,有很好的应用前景。

离子液体作为一种新型的“绿色”溶剂,在金属离子分离方面的研究引起了普遍的兴趣和关注。离子液体是由阴阳离子构成、在室温或室温附近呈液态的有机盐类,因此又称室温离子液体。由于离子液体是由阴阳离子构成,在金属离子的萃取分离中,其萃取机理一般以离子交换为主,这大大提高了萃取效率。同时,离子液体的挥发性极低、稳定性高以及溶解性能好等优点,使其在金属离子萃取分离中的应用有着环境友好、辐射稳定等传统有机溶剂无

法比拟的优势。另外,Harmon 等^[28] 计算了 Pu 金属在水、1-乙基-3-甲基咪唑四氯化铝($[\text{C}_2\text{mim}][\text{AlCl}_4]$)、1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$) 中的临界浓度分别为 8、150 和 1 000 g/L,表明 Pu 金属在离子液体中的临界浓度比在水中的临界值高出 1—2 个数量级,离子液体的使用可大幅降低核事故发生的风险。

Rogers 等^[29] 以 1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$) 为溶剂研究 18-冠-6(18C6)、DCH18C6、DtBuCH18C6 三种萃取剂对 Sr^{2+} 的萃取,其中 DtBuCH18C6 具有较高的萃取效率。Dai 等^[30-32] 进而对冠醚进行氮杂化并以咪唑阳离子进行修饰,研究其对 Sr^{2+} 的萃取。结果表明,氮杂冠醚对 Sr^{2+} 的萃取效率不如 DCH18C6,但对 Sr^{2+} 的选择性明显提高;同时,低 pH 下氮杂冠醚容易质子化从而导致其对金属离子的结合能力降低,因此可以通过改变 pH 的方法达到反萃的目的。为了进一步改善氮杂冠醚的萃取效果,Shimojo 等^[33] 合成了 β -二酮修饰的双氮杂冠醚。相对于双萃取剂协同萃取, β -二酮修饰的双 N 杂冠醚(结构见图 1) 具有分子内协同作用,因此有更高的萃取能力。

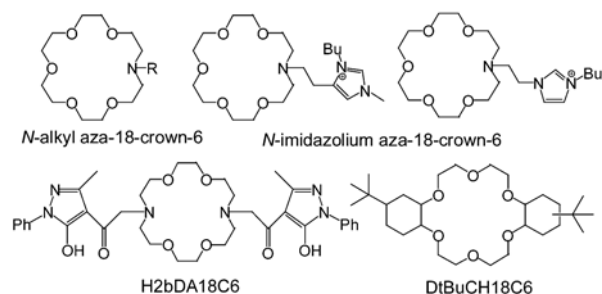


图 1 用于 Sr^{2+} 萃取的冠醚衍生物分子结构^[14,15,29,31-33]

Fig. 1 Molecular structures of crown ether derivatives in the extraction of Sr^{2+} ^[14,15,29,31-33]

近年来,我们课题组在此领域进行了深入的研究,已筛选出针对 Sr^{2+} 的冠醚-离子液体萃取体系^[34,35]。在 1-烷基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺($[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$) 和 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ 等离子液体中,DCH18C6 萃取 Sr^{2+} 的分配比在一定条件下可达 10^3 数量级,显著高于其在正辛醇中萃取 Sr^{2+} 的分配比。进一步研究体系的萃取机理,发现随着 Sr^{2+} 的萃取,水相咪唑阳离子 C_nmim^+ 的浓度增大,说明萃取机理为阳离子交换^[36,37]。对于萃取到离子液体中的 Sr^{2+} ,可以通过竞争或沉淀的方法进行反萃。

利用超临界 CO_2 进行金属离子萃取也是未来的研究方向之一。以 DCH18C6^[38] 及其衍生物^[39],

二环己基 21-冠-7 (DCH21C7)^[40] 为萃取剂,十五氟辛酸根阴离子 (PFOA⁻) 为反离子可以分别对水相中的 Sr²⁺、UO₂²⁺、Cs⁺ 实现选择性萃取。通过分子模拟研究发现^[41-43],在超临界 CO₂ 萃取过程中,金属离子与萃取剂是在气-液界面处形成主-客体配合物,并与反离子通过静电相互作用形成电中性离子对后转移入 CO₂ 相,实现萃取过程。金属离子的萃取效率主要取决于萃取剂及配位离子对在超临界 CO₂ 中的溶解度。

2.2 杯芳烃

杯芳烃是由苯酚与甲醛经缩合反应得到的一类环状低聚物,由于其具有大小可调节的空腔,且能够与阴、阳离子以及有机分子等形成主客体包合物,被称为超分子化学中继冠醚和环糊精之后的第三代主体化合物^[44]。杯芳烃在金属离子分离中的应用也是令人瞩目的,在核工业中的应用已有相关综述^[49],它可作为基本的结构单元使得多种功能性成分在空间很好地排列,并且能够通过功能性修饰无机阴离子、有机离子结构^[45,46]以及金属茂^[47,48]来调控分子性质及形状,从而有效分离铜系、镧系离子以及其他金属离子。

杯芳烃衍生物在放射化学中最重要的应用之一是二苯基氨基甲酰甲基氧化膦修饰^[50,51]、烷基氧化膦修饰^[52]和吡啶酰胺修饰^[53-56]的杯芳烃用于 Ln/An 分离。将杯[6]芳烃衍生物以及杯[8]芳烃衍生物通过醚键将 6 个或者 8 个正辛基苯基-*N,N*-二异丁胺基甲酰基甲基氧化膦 (CMPO) 单元修饰连接,随着 CMPO 数量的增加, Eu³⁺ 和 Am³⁺ 的萃取效率和选择性都增强^[50]。对于吡啶酰胺修饰的杯[6]芳烃衍生物,吡啶上 N 原子碱度的改变对萃取效率以及选择性都有极大的影响^[46]。Lecouvey 等^[59]合成了一种聚磷酸修饰的杯芳烃,研究发现该分子与 UO₂²⁺ 有很强的结合能力。Ramírez 等^[60]研究了六亚磷酸酯化对-叔丁基杯[6]芳烃对铜系离子的配位能力,发现该分子对 UO₂²⁺ 和 Th⁴⁺ 的分离能力优于 La³⁺、Eu³⁺、Y³⁺。对于其他金属离子的分离,杯[4]芳烃窄端修饰 4 个磷酰基的化合物可以在 Na⁺、K⁺、Cs⁺、NH₄⁺ 存在的条件下选择性地结合 Li⁺。通过分子动力学计算发现,磷酰基以及酚基的 O 原子形成的空穴最适合结合 Li⁺,而更大的阳离子则不能有效地结合^[57,58]。以有机功能性基团修饰的杯芳烃从高酸核废料中分离金属离子时,通常伴随着 NO₃⁻ 进入有机相的共传输过程;将金属茂阴离子共价连接到杯芳烃,可以减少甚至消除 NO₃⁻ 的共传

输。杯芳烃形成聚合物包合膜进行萃取方面也有相关研究^[61]。以杯芳烃化合物分离金属离子,它对金属离子配位的高效性和选择性源自于杯芳烃上(下)端或者腔体面不同整合基团之间的协同作用。

2.3 杯芳冠醚

杯芳冠醚是杯芳烃衍生物中最具特点的一种,这类分子同时含有杯芳烃和冠醚两种主体分子的亚单元,协同作用的存在使杯芳冠醚表现出特征的选择性识别能力。在金属离子分离中,杯芳冠醚对 Cs⁺ 的萃取表现出很强的萃取能力以及高选择性^[62]。清华大学利用杯冠化合物如异丙氧基杯[4]冠-6 (BPC6, 结构见图 2)/正辛醇体系从模拟高放废液萃取¹³⁷Cs 中取得了很好的进展^[63-66]。1,3-[(2,4-二乙基庚基乙氧基)氧]-2,4-冠-6-杯[4]芳烃 (calix[4]arene-R14, 图 3) 是一种新型的超分子识别试剂。研究表明,高 HNO₃ 浓度下,与 *cis*-calix[4]arene-R14 相比, *trans*-calix[4]arene-R14 表现出更强的对 Cs⁺ 的识别能力。将该杯芳冠醚衍生物固定在大孔的 SiO₂ 颗粒上形成复合物可以有效分离金属离子^[24,67-70]。对于 calix[4]arene-R14 和正辛醇的混合物固定在 SiO₂ 颗粒上形成的复合物,在合适的 HNO₃ 浓度下,该材料表现出优良的吸附性能,并且由于形成了如图 3 所示的超分子结构,相比其他碱金属、碱土金属、稀土金属等,它对 Cs⁺ 有更强的识别能力以及高的选择性。Sessler 等合成了一种包含阴离子识别位点的杯[4]吡咯以及阳离子识别位点的冠-6-杯[4]芳烃的离子对^[71],研究发现该离子对可以与 CsF 在溶液状态或者固态形成 1:1 的配合物。在不同的溶液条件下,可以控制该离子对与 CsF 的结合。

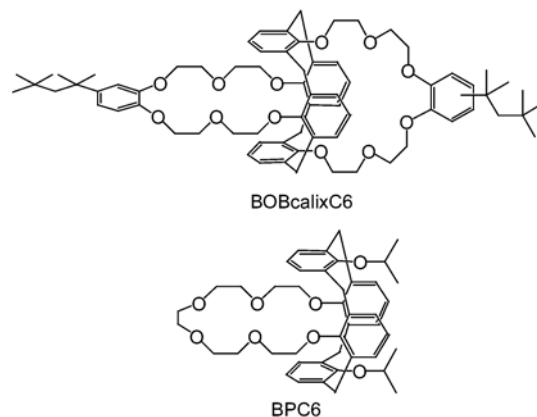


图 2 用于 Cs⁺ 萃取的杯芳冠醚分子结构^[72,73]

Fig. 2 Molecule structures of calix crown ethers in the extraction of Cs⁺ ^[72,73]

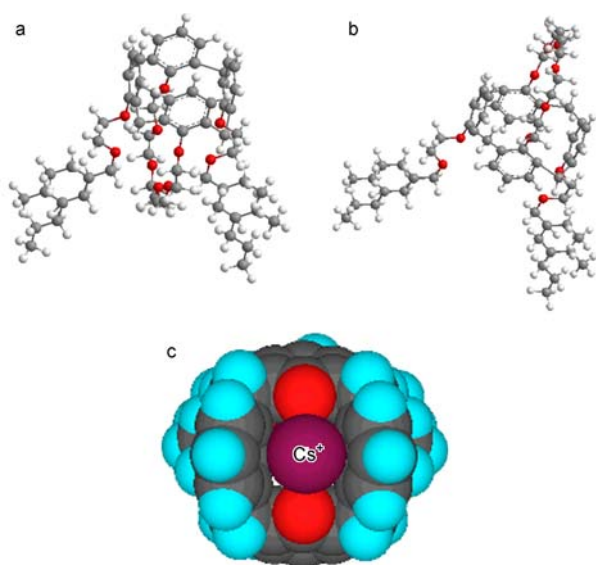


图 3 (a) *Trans*-, (b) *cis*-calix[4]arene-R14 的分子结构以及(c)杯芳冠醚与 Cs(I)形成的超分子结构^[68]

Fig. 3 Molecular structure of (a) *trans*- and (b) *cis*-calix[4]arene-R14 and (c) effective matching of size between the calixarene cavity and Cs(I) ion as well as π -bonding interactions with the arene groups^[68]

在离子液体萃取体系中,采用杯芳冠醚萃取金属离子也有相关的报道。Dai 课题组与 Rogers 课题组合作^[72],研究了杯[4]芳炔二(叔辛基苯并-冠-6)(BOBcalixC6,图2)在离子液体中对 Cs⁺的萃取,并研究了 K⁺、Na⁺、Sr²⁺等离子对 Cs⁺的萃取的影响。结果表明,Na⁺和 Sr²⁺基本不参与竞争,对 Cs⁺的影响可以忽略。但是 Cs⁺对 K⁺选择性相比在常规溶剂中萃取时的选择性要低,这可能是因为离子液体的极性比较大引起的。

我们课题组在研究离子液体体系萃取分离金属离子时,筛选出针对 Cs⁺的杯芳冠醚-离子液体萃取体系^[73]。在 [C_nmim][NTf₂] 离子液体中,利用 BPC6(结构见图2)可以从各种含 Cs⁺的水相中高效萃取 Cs⁺;在中性或近中性条件下,其萃取 Cs⁺的分配比可达 10³ 以上,远高于以正辛醇作为稀释剂时 BPC6 对同样水相中 Cs⁺萃取分配比(不超过 10),同时也优于文献所报道的以 BOBcalix6 为萃取剂在 [C_nmim][NTf₂] 中对 Cs⁺的萃取性能。离子液体用作稀释剂,可大大提高体系对 Cs⁺的萃取能力。研究表明,BPC6-[C_nmim][NTf₂] 体系萃取 Cs⁺主要通过两种阳离子交换途径进行,即 BPC6 和 Cs⁺形成的复合离子与 C_nmim⁺ 交换,以及 Cs⁺ 直接与 C_nmim⁺ 发生交换。

3 超分子有序体分离金属离子

3.1 反相微乳液

微乳液通常是由表面活性剂、助表面活性剂、油和水组成的透明或半透明的各相同性的热力学稳定体系^[74]。微乳液的分散相处于纳米尺寸,比表面积非常大,因此微乳液作为一种分离介质具有非常高的分离能力^[75]。

传统的萃取化学通常是假定萃取剂在萃取有机相中以单分子状态存在,将萃取有机相以及与之平衡的水相都作为真溶液来处理,没有考虑两相中萃取剂和萃合物分子的聚集状态^[76]。20 世纪 80 年代初,吴瑾光等^[77,78]首次发现环烷酸、酸性磷酸类萃取剂在萃取稀土离子时,只有皂化后才能有效地进行萃取。他们证明萃取剂的皂化过程实际上是形成油包水(W/O)型微乳液的过程,亲水性的被萃物容易以配合物形式溶于微乳液的水池中进入有机相,而形成的萃合物不具有表面活性发生破乳,微乳液中的水回到水相,金属离子留在有机相中,实现萃取。

在液/液萃取中加入传统表面活性剂(例如长链羧酸盐)、助表面活性剂形成 W/O 型微乳相,再加入萃取剂,萃取金属离子。由于萃取剂常具有表面活性,也将参与微乳体系的构筑。例如,Osseo-Asare 等^[79]在长链磺酸盐的存在下,利用 5,8-二乙基-7-羟基十二烷-6-肟(LIX 63)萃取 Ni(II);Yang 等^[80]利用 *N,N*-二甲基癸胺作为表面活性剂,以三烷基氧膦(TRPO)实现对 UO₂⁺的萃取。对一些特定的萃取体系,具有典型的双亲性分子结构,在中等链长链醇(如仲辛醇)存在时,在液/液萃取过程中也可以形成微乳相体系,而不需另加入表面活性剂,例如皂化后的环烷酸、酸性磷酸类萃取剂体系中可形成微乳液,对稀土离子有效萃取;伯胺 N1923 硫酸盐在酸性条件下可形成反相胶团,萃取 U(VI) 时,随着萃取剂浓度的增加,萃取速率急剧增大^[81]。许多文献对此方法进行了综述^[82-86]。

从微乳液的形成角度,系统研究微乳液萃取分离体系,可以合理解释萃取机理,达到调控微相结构、强化萃取分离、防止第三相形成的目的^[75]。吴瑾光^[87-91]、Neuman^[92,93]和 Osseo-Asare^[94-96]等对溶剂萃取过程中微乳液的形成机理进行了广泛研究,发现采用反相微乳液萃取金属离子可以明显提高萃取速率和改善萃取特性。这一方面是由于有机相中反相微乳液中水池的存在,金属离子可以不经过去

水合作用直接萃入有机相,提高了传质速率,且萃取后金属离子处于水池中,使体系能量降低;另一方面有机相中反胶束的形成,增大了反应物之间的接触面积,提高了反应物的界面浓度,使反应速率加快^[79,97]。形成的分子有序聚集体具有增溶作用,使萃取分配比增大,萃取反应不再满足化学计量比。王文清、高宏成等^[98-101]从形成反相胶束和微乳液的观点,合理解释了磷酸二(2-乙基己基)酯(HDEHP)萃取铀和三正辛胺(TOA)萃取硫酸铀酰的机理,消除了斜率与萃合物中萃取剂分子数不符的矛盾。

对萃取前有机相结构的研究,吴瑾光^[102,103]、高宏成^[104-107]等采用红外光谱、核磁共振、量热滴定等技术研究皂化 HDEHP、2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯(P507)、环烷酸等体系,结果表明体系中阴阳离子的水合作用是微乳稳定存在的重要依据。水化能的释放使体系成为稳定的低能态,因而水可增溶于这类亲油体系,成为自发形成微乳分散体系的主要驱动力^[76]。

对萃取后有机相结构的研究,一般认为萃取后,体系形成了 Winsor II 型微乳液(Winsor II 型微乳液:在油水两相中,下相为水相,上相为 W/O 型微乳液(包括反胶束))。液/液萃取体系中的聚集作用主要决定于被萃取金属离子的配位结构。表面活性剂可通过参与反相胶束的自组装以及改变单分子吸附层的极性对微乳液的形成起到促进作用^[75]。金属离子萃取过程中的聚集行为并不是单一的自组装,而需同时考虑化学反应和聚集物的化学结构。对酸性萃取体系,Neuman 等对液液萃取中酸性萃取剂的聚集提出“普适模型”^[93],但仅适用于碱土金属的萃取^[108]。Ni、Co 与萃取剂形成的萃合物聚集成棒状胶团,并不增溶大量的水^[108-111]。中性萃取剂在萃取过程中可形成聚集数较小的胶团。高宏成等^[112]研究了 TBP 等在不同酸萃取体系(正庚烷为稀释剂)的电导、IR、¹H NMR、光散射等数据,发现 TBP 与高浓度酸作用是 P=O 与酸电离出的 H⁺ 结合,再与酸根阴离子形成离子对,易形成纳米级聚集体,形成反相胶束或 W/O 型微乳液。Chiarizia 等^[113-115]利用 SANS 技术对 TBP-正十二烷-HNO₃ 水溶液体系萃取 U(VI)、Zr(IV)、Pu(IV)、Th(IV) 时第三相的形成过程,发现萃取后,有机相形成聚集数少的胶团,为 Winsor II 型微乳液,其形成的反相胶束如图 4 所示。胺类萃取剂酸化后形成胺盐,具有阳离子表面活性剂性质。高宏成等^[99,100]从胺类萃

取剂在有机相中生成反相胶束和微乳液的角度提出了新的萃取机理,较好地解释了胺类萃取过程中的若干现象和规律。Sun 等^[116,117]研究了 N1923 萃取 Fe(III)、Th(IV) 的体系,证明了体系中 N1923 硫酸盐在有机相中形成反相胶束。

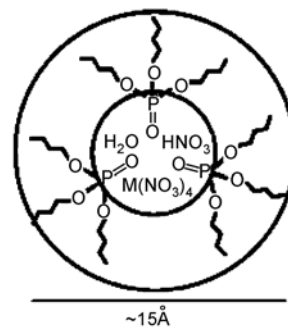


图4 TBP 萃取 4 价金属离子硝酸盐后形成的反相胶束^[114]

Fig. 4 Idealized two-dimensional picture of organic phase particles for the extraction of the nitrate salt of a tetravalent cation from nitric acid aqueous solutions into a TBP solution in *n*-octane; small reverse micelles^[114]

对协同萃取体系,Naganawa 等^[118]研究了二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)与二羰基化合物(CMPO 衍生物)协同萃取镧系元素的体系。AOT-正己烷-HNO₃ 体系形成的微乳液稳定性低,且萃取镧系元素的效率低。当加入二羰基化合物后,H⁺-CMPO 具有表面活性,可以阻止 AOT 形成磺酸,体系的稳定性增加。协同萃取镧系元素时(如图 5 所示),CMPO 衍生物对镧系元素具有特异性识别和捕获的作用,形成的配合物 Mⁿ⁺-CMPO 与微乳液中的 AOT 阴离子通过静电作用和疏水作用结合,使配合

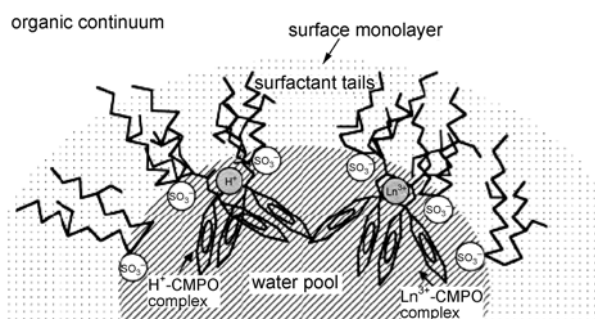


图5 AOT 形成的反相微乳液中 Ln³⁺-CMPO 和 H⁺-CMPO 相互作用模型^[118]

Fig. 5 A model for the interfacial retention of Ln³⁺-CMPO and H⁺-CMPO complexes in the AOT reversed microemulsion^[118]

物在微乳液中稳定存在,萃取反应的势能降低,从而提高萃取效率。

Osseo-Asare 等^[96,119]认为第三相结构类似 Winsor III 型微乳液(Winsor III 型,在油水两相中间形成中间微乳液(或称双连续相)),而第三相的出现是萃取体系从 Winsor II 型微乳液变为 Winsor III 型微乳液。Nave 等^[120]采用 Baxter 模型从反相胶束出发,解释了第三相的形成,认为第三相为一种超分子自组装聚集结构。采用此理论可以很好的解释采用 TBP 萃取 Th(IV)、U(VI) 时第三相的问题^[121-124]。

除微乳液的溶剂萃取外,近年来兴起的超临界 CO₂ 萃取技术,将超临界 CO₂ 与微乳液萃取相结合可以实现对金属离子的有效萃取。自 1987 年 Smith 首次发现 AOT 在超临界乙烷中可以形成反相微乳液^[125],随后 Johnston 等发现含氟的表面活性剂在超临界 CO₂ 中可以形成“water-in-CO₂”型反相微乳^[126]以来,利用表面活性剂在超临界 CO₂ 中形成的“water-in-CO₂”型反相微乳液,对萃取重金属离子^[127-132],镧系元素^[128]以及裂片元素 Sr²⁺^[133]等进行了一定的研究。研究发现与传统微乳液萃取相比,超临界 CO₂ 微乳液体系在萃取过程中有机溶剂和水的用量大大减少,CO₂ 作为溶剂可以通过简单地减压除去,简化了溶剂处理步骤,极大程度地减小了对环境的污染。在金属离子的萃取分离方面有广阔的应用前景。

3.2 液膜萃取

液膜萃取技术是一种快速、高效和节能的新型分离方法,它实际上是物质在三相体系中的传输过程,而液膜相当于中间介质相,是其他两相物质的传输桥梁。液膜技术与通常的溶剂萃取手段有些相似,都包括萃取和反萃,但与传统的溶剂萃取相比,在液膜萃取中,萃取与反萃取分别发生在膜的两侧界面,由此实现了萃取与反萃取的“内耦合”。图 6 是一种典型的液膜萃取方式——支撑液膜(support liquid membrane, SLM)萃取示意图。

超分子化学的研究和发展,特别是大环化合物和主客体化学的发展,使人们可以通过分子设计,合成具有高选择性的主体分子为液膜载体分离富集金属离子^[61,134-142]。利用液膜萃取分离金属离子主要分为重要核原料如铀的富集和核工业废料中高释热核素离子如 Cs⁺、Sr²⁺ 等的分离富集两个部分。在前一部分, Kumar 等^[143]利用聚乙烯支撑膜-DCH18C6-甲苯体系,以 0.4 mol/L 硝酸为接受相,成

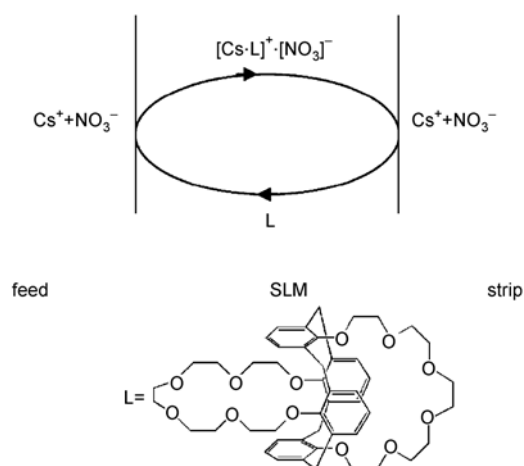


图 6 支撑液膜萃取示意图^[134]

Fig. 6 Illustration of support liquid membrane extraction^[134]

功对 UO₂²⁺ 进行了富集; Yang 等^[144]以 *N*-烷基己内酰胺为载体, NaCO₃ 水溶液为内包相, 利用表面活性剂山梨糖醇酐油酸酯(Span-80)与正十二烷形成的微乳液液膜实现了 UO₂²⁺ 高效富集。在后一部分中, Izatt 等^[145]最早用杯[8]芳烃为载体, CH₂Cl₂ + CCl₄ 为溶剂的液膜体系, 从核废料溶液中分离富集 Cs⁺; Asfari 等^[146]利用双冠杯[4]芳烃的衍生物为载体的支撑液膜, 从含 Na⁺ 的核废液中富集除去了 Cs⁺。

载体与底物的选择配合能力是影响液膜传输速率的重要因素。通过分子设计合成了一系列选择性结合底物的载体, 改善配合物的膜渗透而引导选择性传输。因此与识别和催化一样, 传输也代表了超分子物种的一项基本功能特征。Reusch 等^[147]首次利用冠醚为载体研究液膜的传输机理, 提出传输过程由 4 步构成: (1) 阳离子和阴离子以离子对的形式分散在水相中; (2) 载体与离子对在水相和膜界面结合; (3) 配合物在液膜相内迁移, 扩散传输到接收相; (4) 配合物在接收相中释放阴、阳离子, 自由载体返回。早期 Izatt 等^[148]曾建立一种膜扩散控制传输模型用于描述以中性大环分子为载体的支撑液膜传输阳离子, 该模型适用于碱金属、碱土金属、II B 族金属离子体系的传输。

液膜传输一般是由一种载体定向传输一种物质, 但 Lehn 等^[149]成功设计出了可以同时使阳离子或阴离子同向或反向传输即耦合传输。从而可以通过质子(pH), 电子(氧化还原)或其他物理化学梯度建立传输的泵体系, 实现两种或多种载体可以

同时传输不同的底物,使其交换通量加倍。耦合传输过程通常可分为 pH 梯度下的质子耦合传输、氧化还原梯度下的电子耦合传输以及光驱动耦合传输。近年来随着有机合成和超分子化学的发展,设计合成了大量载体分子实现了对给定底物分子的选择性传输,目前利用耦合传输分离金属离子的相关报道已有很多。在此基础上,液膜耦合传输放射金属离子方面的研究工作也逐渐引起了人们的关注^[138,150-152]。Izatt 等^[150]研究对叔丁基杯[n]芳烃($n=4,6,8$)对 Cs^+ 的液膜传输,发现杯芳烃可通过失去质子后与 Cs^+ 形成电中性的配合物即超分子,从而阴离子不必伴随 Cs^+ 阳离子通过液膜,实现在质子梯度下反向耦合传输 Cs^+ 。Chang 等^[152]合成的杯[4]芳烃羧酸类衍生物对 Cs^+ 有较好的选择性和萃取、传输效率,这与其酯羰基氧强烈参与离子键合形成超分子有很大关系。

对于膜分离过程来说,高渗透性、高选择性与高稳定性是应具备的基本性能,但是迄今所开发的大多数液膜萃取过程,很难同时具备这三种性能,这就限制了它们的工业应用。但也正因为这些挑战,更加激发了人们去研究如何提高这些性能的兴趣。而超分子化学的研究和发展,特别是大环化合物和主客体化学的发展,使人们可以通过分子设计,合成一些能选择性传输金属离子的主体分子。因此,从超分子化学的角度研究液膜传输,可能为液膜萃取金属离子提供一个新的研究平台。

4 离子印迹聚合物

离子印迹聚合物(ionic imprinted polymer, IIP)是一种具有可设计的离子识别功能的新型吸附剂,是一类重要的超分子体系。其制备是以目标离子 M^{n+} 为模板,用功能单体与其配位,并与交联剂共聚得到交联聚合物,然后再将模板离子 M^{n+} 洗脱而得。由于对 M^{n+} 的记忆效应,所得到的聚合物可通过尺寸匹配作用和化学作用位点的配位作用而对被印迹离子产生特异性识别和结合的能力,从而可将 M^{n+} 从它与 M_1^{n+} 、 M_2^{n+} 等性质相近离子的混合溶液中富集、分离出来(如图7)。

按照最终聚合物的成分,目前报道的 IIP 可以分为无机聚合物和有机聚合物。前者主要采用原硅酸酯作为交联剂,通过溶胶-凝胶过程合成硅胶聚合物;而后者一般使用乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、二乙烯基苯(DVB)等作为交联剂,形成有机高分子网络。如 Singh 课题组^[153]利用水杨醛

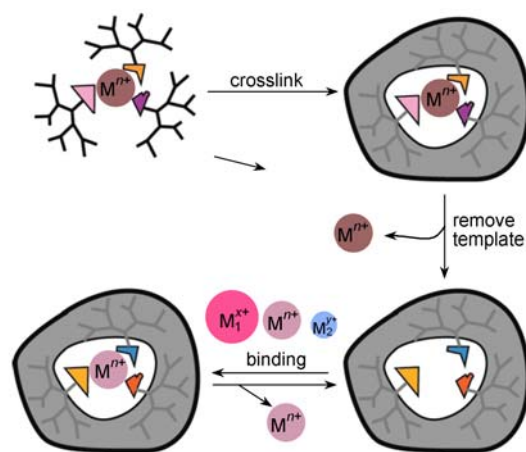


图7 离子印迹技术示意图

Fig.7 Schematic illustration of ionic imprinting technology

肟(SALO)、4-乙烯基吡啶(4-VP)、铀酰离子(UO_2^{2+})形成三元配合物,然后将其与甲基丙烯酸(MAA)、EGDMA 共聚形成有机聚合物,将 UO_2^{2+} 洗脱后得到的 IIP 的最大吸附容量为 $559 \mu\text{mol/g}$,能从 Th^{4+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 CrO_4^{2-} 等干扰离子的水溶液中将 UO_2^{2+} 定量地富集出来。与有机聚合物基底的 IIP 相比,无机聚合物基底的 IIP 具有稳定性能好、合成相对简单等优点。美国橡树岭国家实验室的 Dai 课题组通过溶胶-凝胶法制备得到对 UO_2^{2+} 具有识别能力的硅胶^[154,155]。目前, IIP 用于分离铀外,也有课题组用钍作为目标离子合成 Th-IIP^[156-158],用于预富集和分离 Th^{4+} 。

多个课题组都利用 5,7-二氯-8-羟基喹啉(DCQ)、4-VP 为配体,与不同的镧系离子形成三元配合物,然后将配合物与苯乙烯(Sty)、DVB 共聚,制得了 Nd-IIP^[159]、Sm-IIP^[160]、Dy-IIP^[161]、Er-IIP^[162] 和 Y-IIP^[163] 等。虽然所用的配体和交联剂都相同,但它们的最大吸附容量受到配体与金属离子配位能力的影响而不同,且它们的选择性也有很大的差异。

上述这些制备离子印迹聚合物的方法大多是传统的包埋法,此方法合成的 IIP 经粉碎研磨时会破坏很多印迹位点,且研磨所得的印迹聚合物微粒内部,印迹空穴数目有限,印迹效率不高。而表面印迹方法的识别位点位于聚合物微粒的表面,克服了包埋法的这些缺点,提高了离子印迹的效率。但由于表面印迹的吸附位点只位于表面,其总的吸附位点比包埋法制得的印迹聚合物的吸附位点少,所以这会影响表面印迹聚合物吸附容量的提高。Shamsipur 等^[164]用表面印迹技术将 MAA、EGDMA 与 UO_2^{2+} 一起接枝到硅胶表面上,洗脱 UO_2^{2+} 后得到

的 IIP 的最大吸附容量是 $52.9 \mu\text{mol/g}$, 能从 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 等与 UO_2^{2+} 强竞争吸附干扰离子的水溶液中将 UO_2^{2+} 定量地富集出来。这种表面印迹的方法也被广泛应用于 La-IIP^[165]、Dy-IIP^[165]、Ce-IIP^[165,166]、Nd-IIP^[167]、Gd-IIP^[168]、Sr-IIP^[169,170]、Cs-IIP^[171] 等的合成。

在离子印迹聚合物的制备过程中, 配体、交联剂、致孔剂和聚合方式等会影响 IIP 的最大吸附容量和吸附选择性^[162,172-174]。同时, 研究表明 γ -辐照处理能够提高一些离子印迹聚合物的选择性^[162,175]。另外, 决定 IIP 对目标金属离子的识别能力的因素有: 配体的数目和空间分布, 目标金属离子在配位环境下的尺寸, 配体和金属离子的结合能力。

IIP 用于金属离子的富集和分离具有两个明显的特点: 一是 IIP 中的作用位点对模板离子有很强的结合能力, 能够富集非常微量的目标离子; 二是 IIP 可以在大量干扰离子存在的条件下, 高选择性地富集和分离目标金属离子。IIP 的上述特点使得它有望在放射性金属离子的分离方面获得更加广泛的应用。

5 展望

如上所述, 两类超分子体系、几种典型的超分子主体分子、超分子体系的基本功能在放射化学领域均有很好的应用及体现。事实上, 还有其他一些典型的超分子主体分子和重要的超分子体系在放射化学领域有较好的应用前景。限于篇幅, 这里只做简要介绍。

(1) 穴醚

穴醚是一类人工合成的, 可以与阳离子发生配位的双环和多环多齿配体。与单环的冠醚相比, 穴醚配合物更加稳定^[176]。穴醚萃取分离金属离子有一些报道^[177,178], 对于放射性金属离子的研究主要是通过将穴醚固定在树脂上进行固相萃取。穴醚的存在可以显著改善树脂对 Sr 的吸附力, 可用于除去牛奶中的 Sr, 该方法也可以用于牛奶中 Sr 含量的测定^[179,180]。在未来的研究中, 穴醚用于放射性金属离子分离将具有很大的潜力。

(2) 环糊精

环糊精 (cyclodextrins) 是一类由 D-吡喃葡萄糖单元首尾相连成环的大环化合物, 是继冠醚和穴醚后超分子化学研究的第二代主体分子^[44,181,182]。环糊精的疏水空腔可以包含有机或者无机底物, 环糊

精的聚合物可用于分离金属离子^[183-185]。显然, 环糊精聚合物在放射性金属离子分离方面的可能应用值得深入研究。

(3) 浊点萃取体系

在非离子表面活性剂的水溶液中, 金属离子通过静电吸附在表面活性剂的极性头基上或与螯合剂形成疏水螯合物而进入胶束的非极性核中; 当温度高于非离子表面活性剂的浊点时, 引发相分离, 增溶于胶束中的金属离子随表面活性剂析出, 从而实现金属离子的萃取分离^[82]。这就是近年来出现的一种新兴的液-液萃取技术, 即浊点萃取 (cloud point extraction, CPE)。该技术具有萃取效率高, 富集因子较大, 环境友好, 易与仪器分析方法联用等优点^[84]。对放射性金属离子, 目前该技术主要作为痕量物的预分离和预富集技术应用于化学分析的前处理中, 例如用于水中 U(VI)、Th(IV) 的含量测定^[186-189]。在将来的研究中, 浊点萃取有望在放射性金属离子分离方面发挥更大的作用。

经过 30 余年的发展, 超分子化学已取得了重大进展, 尤其是在超分子化学与其他学科的交叉领域, 涌现出大批重要的研究成果。较为典型的有: 超分子化学与光化学的交叉、超分子化学与高分子科学的交叉、超分子化学与纳米科学的交叉等。它们作为超分子化学领域分支学科的特征已越来越明显。

超分子化学的创立者 Jean-Marie Lehn 在阐述超分子化学的基本概念和基本术语时认为^[1]: 一个定义的核心 (内涵) 通常是清晰、准确的, 而其边界 (外延) 往往是模糊的, 不同领域的相互渗透由此产生; 这些模糊的地方实际上起到了正面的作用, 不同领域间可以互相吸取有用的东西而得到丰富。放射化学是一门具有悠久历史的科学, 其内涵显然是清晰的, 但其外延需要不断拓展。放射化学作为一门学科, 曾经有过辉煌的发展时期, 也经历过发展缓慢的阶段。为顺应新时期“低碳经济”和核能快速发展的需要, 应大力推动放射化学学科进入良性发展的新阶段。大力开展学科交叉研究, 吸收其他学科, 尤其是化学学科的最新研究成果, 是放射化学学科能够重新崛起的有效途径之一。由此可见, 开展超分子化学与放射化学的交叉研究是极为必要的。需要指出的是, 除了放射性元素化学外, 放射分析化学和核药物化学等其他放射化学化学领域中, 超分子化学也会有用武之地。

缩写对照表		P507	2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯
18C6	18-冠-6		2-ethylhexyl 2-ethylhexylphosphonate
	18-crown-6	PF ₆ ⁻	六氟磷酸根阴离子
4-VP	4-乙烯基吡啶		hexafluorophosphate anion
	4-vinylpyridine	PFOA ⁻	十五氟辛酸根阴离子
AOT	二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠		perfluorooctanoate anion
	bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium	PIM	聚合物包合膜
BF ₄ ⁻	四氟硼酸根阴离子		polymer inclusion membrane
	tetrafluoroborate anion	SALO	水杨醛肟
BOBcalixC6	杯[4]芳烃二(叔辛基苯并-冠-6)		salicylaldoxime
	calix[4]arene-bis(tert-octylbenzo-crown-6)	SLM	支撑液膜
BPC6	异丙氧基杯[4]冠-6		support liquid membrane
	bis(2-propyloxy) calix[4]crown-6	SPEC	strontium/cesium partitioning from HLW by
calix[4]arene-R14	1,3-[(2,4-二乙基庚基乙氧基)氧]-2,4-冠-6-杯[4]芳烃		extraction chromatography
	1,3-[(2,4-diethyl-heptylethoxy)oxy]-2,4-crown-6-calix[4]arene	SREX	strontium extraction
		Sty	苯乙烯
CMPO	正辛基苯基-N,N-二异丁胺基甲酰基甲基氧化膦		styrene
	octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide	TBP	磷酸三丁酯
			tributyl phosphate
C _n mim ⁺	1-烷基-3-甲基咪唑阳离子	TOA	三正辛胺
	1-alkyl-3-methylimidazolium cation		tri-n-octylamine
CPE	浊点萃取	TRPO	三烷基氧膦
	cloud point extraction		trialkylphosphine oxide
DCH18C6	二环己基-18-冠-6		
	dicyclohexano-18-crown-6		
DCH21C7	二环己基 21-冠-7		
	dicyclohexano-21-crown-7		
DCQ	5,7-二氯-8-羟基喹啉		
	5,7-dichloroquinoline-8-phenol		
DtBuCH18C6	4,4'-(5')-二叔丁基环己基并-18-冠-6		
	4,4'-(5')-di-(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6		
DVB	二乙烯基苯		
	divinylbenzene		
EGDMA	乙二醇二甲基丙烯酸酯		
	ethyleneglycol dimethacrylate		
HDEHP	磷酸二(2-乙基己基)酯		
	bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid		
IIP	离子印迹聚合物		
	ionic imprinted polymer		
LIX 63	5,8-二乙基-7-羟基十二烷-6-肟		
	5,8-diethyl-7-hydroxy-6-dodecanone oxime		
MAA	甲基丙烯酸		
	methacrylic acid		
NTf ₂ ⁻	双三氟甲基磺酰亚胺阴离子		
	bis(trifluoromethylsulfonyl) imide anion		

参 考 文 献

- [1] 沈兴海等译(Translated by Shen X H, et al.), Lehn J M 著. 超分子化学——概念与展望(Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives). 北京: 北京大学出版社(Beijing: Peking University Press), 2002
- [2] 王祥云(Wang X Y), 刘元方(Liu Y F). 核化学与放射化学(Nuclear and Radiochemistry). 北京: 北京大学出版社(Beijing: Peking University Press), 2007
- [3] Zhang A Y, Wei Y Z, Kumagai M. React. Funct. Polym., 2004, 61: 191—202
- [4] Zhang A Y, Wei Y Z, Kumagai M, Koyama T. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2004, 262: 739—744
- [5] Blasius E, Klein W, Schon U. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1985, 89: 389—398
- [6] Lemaire M, Guy A, Chomel R, Foos J. J. Chem. Soc. -Chem. Commun., 1991: 1152—1154
- [7] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. Anal. Chem., 1991, 63: 522—525
- [8] Servaes K, De Houwer S, Gorller-Walrand C, Binnemans K. Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6: 2946—2950
- [9] Grtner B, Plesek J, Baca J, Dozol J F, Lamare V, Cisarova I, Belohradsky M, Caslavsky J. New J. Chem., 2002, 26: 867—875
- [10] Fard M A, Rounaghi G H, Chamsaz M, Taheri K. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 2009, 64: 49—56

- [11] 陈靖(Chen J), 王秋萍(Wang Q P), 王建晨(Wang J C). 核化学与放射化学(*Journal of Nuclear and Radiochemistry*), 1995, 17: 180—183
- [12] 王秋萍(Wang Q P), 王建晨(Wang J C), 宋崇立(Song C L), 唐文成(Tang W C). 核化学与放射化学(*Journal of Nuclear and Radiochemistry*), 1996, 18: 89—93
- [13] 何龙海(He L H), 翁锡媚(Weng X M), 杨大助(Yang D Z), 宋崇立(Song C L). 核化学与放射化学(*Journal of Nuclear and Radiochemistry*), 1994, 16: 18—22
- [14] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1991, 9: 1—25
- [15] Wood D J, Law J D. *Sep. Sci. Technol.*, 1997, 32: 241—253
- [16] Sabale S R, Jadhav D V, Mohite B S. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2010, 284: 273—278
- [17] Mohapatra P K, Lakshmi D S, Bhattacharyya A, Manchanda V K. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 169: 472—479
- [18] Fukuda Y, Zhang Y H, Nomura M, Suzuki T, Fujii Y, Oi T. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2010, 47: 176—183
- [19] De Mynck D, Huelga-Suarez G, Van Heghe L, Degryse P, Vanhaecke F. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24: 1498—1510
- [20] Zhang A Y, Chen C M, Wang W H, Wei Y Z. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2008, 26: 624—642
- [21] Zhang A Y, Wei Y Z, Kumagai M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2005, 265: 409—417
- [22] Zhang A Y, Chen C M, Kuraoka E, Kumagai M. *Sep. Purif. Technol.*, 2008, 62: 407—414
- [23] Zhang A Y, Xiao C L, Kuraoka E, Kumagai M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46: 2164—2171
- [24] Zhang A Y, Xiao C L, Chai Z F. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2009, 280: 181—191
- [25] Zhang A Y, Chen C M, Chai Z F, Kumagai M. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2008, 26: 705—720
- [26] Zhang A Y, Hu Q H, Chai Z F. *Sep. Sci. Technol.*, 2009, 44: 2146—2168
- [27] Zhang A Y, Wang W H, Chai Z F, Kuraoka E. *Eur. Polym. J.*, 2008, 44: 3899—3907
- [28] Harmon C D, Smith W H, Costa D A. *Radiat. Phys. Chem.*, 2001, 60: 157—159
- [29] Visser A E, Swatoski R P, Reichert W M, Griffin S T, Rogers R D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39: 3596—3604
- [30] Dai S, Ju Y H, Barnes C E. *J. Chem. Soc. -Dalton Trans.*, 1999, 1201—1202
- [31] Luo H M, Dai S, Bonnesen P V. *Anal. Chem.*, 2004, 76: 2773—2779
- [32] Luo H M, Dai S, Bonnesen P V, Buchanan A C. Separation of Fission Products Based on Ionic Liquids: Task-Specific Ionic Liquids Containing an Aza-Crown Ether Fragment. 24th Rare Earth Research Conference, Jun 26, 2005. Keystone, CO: Elsevier Science Sa, 2005. 195—199
- [33] Shimojo K, Okamura H, Hirayama N, Umetani S, Imura H, Naganawa H. *Dalton Trans.*, 2009, 4850—4852
- [34] Xu C, Shen X H, Chen Q D, Gao H C. *Sci. China Ser. B-Chem.*, 2009, 52: 1858—1864
- [35] Yuan L Y, Xu C, Peng J, Xu L, Zhai M L, Li J Q, Wei G S, Shen X H. *Dalton Trans.*, 2009, 7873—7875
- [36] Jensen M P, Dzielawa J A, Rickert P, Dietz M L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 10664—10665
- [37] Dietz M L, Dzielawa J A, Laszak I, Young B A, Jensen M P. *Green Chem.*, 2003, 5: 682—685
- [38] Wai C M, Kulyako Y, Yak H K, Chen X Y, Lee S J. *Chem. Commun.*, 1999, 2533—2534
- [39] Rao A, Kumar P, Ramakumar K L. *Radiochim. Acta*, 2010, 98: 403—412
- [40] Wai C M, Kulyako Y M, Myasoedov B F. *Mendeleev Commun.*, 1999, 9: 180—181
- [41] Vayssiere P, Wipff G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5: 2842—2850
- [42] Vayssiere P, Wipff G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5: 127—135
- [43] Chaumont A, Galand N, Schurhammer R, Vayssiere P, Wipff G. *Russ. Chem. Bull.*, 2004, 53: 1459—1465
- [44] 刘育(Liu Y), 尤长城(You C C), 张横益(Zhang H Y). 超分子化学: 合成受体的分子识别与组装(*Supramolecular Chemistry: Molecular Recognition and Assembly by Artificial Receptor*). 天津: 南开大学出版社(Tianjin: Nankai University Press), 2001
- [45] Motornaya A, Vatsouro I, Shokova E, Hubscher-Bruder V, Alyapyshev M, Babain V, Karavan M, Arnaud-Neu F, Bohmer V, Kovalev V. *Tetrahedron*, 2007, 63: 4748—4755
- [46] Galletta M, Baldini L, Sansone F, Ugozzoli F, Ungaro R, Casnati A, Mariani M. *Dalton Trans.*, 2010, 39: 2546—2553
- [47] Mikulasek L, Gruner B, Dordea C, Rudzевич V, Bohmer V, Haddaoui J, Hubscher-Bruder V, Arnaud-Neu F, Caslavsky J, Selucky P. *Eur. J. Org. Chem.*, 2007: 4772—4783
- [48] Gruner B, Mikulasek L, Baca J, Cisarova I, Bohmer V, Danila C, Reinoso-Garcia M M, Verboom W, Reinhoudt D N, Casnati A, Ungaro R. *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, 2022—2039
- [49] Mokhtari B, Pourabdollah K, Dallali N. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2011, 287: 921—934
- [50] Sansone F, Fontanella M, Casnati A, Ungaro R, Bohmer V, Saadioui M, Liger K, Dozol J F. *Tetrahedron*, 2006, 62: 6749—6753
- [51] Delmau L H, Simon N, Schwing-Weill M J, Arnaud-Neu F, Dozol J F, Eymard S, Tournois B, Bohmer V, Gruttner C, Musigmann C, Tunayar A. *Chem. Commun.*, 1998, 1627—1628
- [52] Karavan M, Arnaud-Neu F, Hubscher-Bruder V, Smirnov I, Kalchenko V. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2010, 66: 113—123
- [53] Casnati A, Della Ca N, Fontanella M, Sansone F, Ugozzoli F, Ungaro R, Liger K, Dozol J F. *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, 2338—2348
- [54] Galletta M, Baldini L, Sansone F, Ugozzoli F, Ungaro R, Casnati A, Mariani M. *Dalton Trans.*, 2010, 39: 2546—2553

- [55] Macerata E, Sansone F, Baldini L, Ugozzoli F, Brisach F, Haddaoui J, Hubscher-Bruder V, Arnaud-Neu F, Mariani M, Ungaro R, Casnati A. *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 2675—2686
- [56] Mariani M, Macerata E, Galletta M, Buttafava A, Casnati A, Ungaro R, Fautitano A, Giola M. *Radiat. Phys. Chem.*, 2007, 76: 1285—1289
- [57] Kalchenko V I. *Pure Appl. Chem.*, 2008, 80: 1449—1458
- [58] Lukin O, Vysotsky M O, Kalchenko V I. *J. Phys. Org. Chem.*, 2001, 14: 468—473
- [59] Migianu-Griffoni E, Mbemba C, Burgada R, Lecercle D, Taran F, Lecouvey M. *Tetrahedron*, 2009, 65: 1517—1523
- [60] Ramírez F D, Varbanov S, Padilla J, Bunzli J C G. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112: 10976—10988
- [61] Arena G, Contino A, Magri A, Sciotto D, Lamb J D. *Supramol. Chem.*, 1998, 10: 5—15
- [62] Engle N L, Bonnesen P V, Tomkins B A, Haverlock T J, Moyer B A. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2004, 22: 611—636
- [63] 朱晓文(Zhu X W), 高建勋(Gap J X), 王建晨(Wang J C), 于波(Yu B), 宋崇立(Song C L). *原子能科学技术(Atomic Energy Science and Technology)*, 2002, 36: 238—245
- [64] 朱晓文(Zhu X W), 王建晨(Wang J C), 童利斌(Tong L B), 宋崇立(Song C L). *原子能科学技术(Atomic Energy Science and Technology)*, 2003, 37: 428—433
- [65] 朱晓文(Zhu X W), 王建晨(Wang J C), 宋崇立(Song C L). *原子能科学技术(Atomic Energy Science and Technology)*, 2004, 38: 21—24
- [66] 朱晓文(Zhu X W), 王建晨(Wang J C), 宋崇立(Song C L). *原子能科学技术(Atomic Energy Science and Technology)*, 2004, 38: 301—305
- [67] Zhang A Y, Kuraoka E, Kumagai M. *J. Chromatogr. A*, 2007, 1157: 85—95
- [68] Zhang A Y, Xiao C L, Xue W J, Chai Z F. *Sep. Purif. Technol.*, 2009, 66: 541—548
- [69] Zhang A Y, Wei Y Z, Hoshi H, Koma Y, Kamiya M. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2007, 25: 389—405
- [70] Zhang A Y, Hu Q H, Chai Z F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49: 2047—2054
- [71] Sessler J L, Kim S K, Gross D E, Lee C H, Kim J S, Lynch V M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 13162—13166
- [72] Luo H M, Dai S, Bonnesen P V, Buchanan A C, Holbrey J D, Bridges N J, Rogers R D. *Anal. Chem.*, 2004, 76: 3078—3083
- [73] Xu C, Yuan L Y, Shen X H, Zhai M L. *Dalton Trans.*, 2010, 39: 3897—3902
- [74] 沈兴海(Shen X H). *纳米液滴里的世界—奇妙的微乳液(The World of Nano-Droplets-Wonderful Microemulsion)*. 长沙: 湖南教育出版社(Changsha: Hunan Educational Publishing House), 2000
- [75] 刘会洲(Liu H Z). *微乳相萃取技术及应用(Principle and Applications of Microemulsion Phase Extraction)*. 北京: 科技出版社(Beijing: Science Press), 2005
- [76] 吴瑾光(Wu J G), 施贻(Shi N), 周维金(Zhou W J), 周乃扶(Zhou N F), 高宏成(Gao H C), 徐光宪(Xu G X). *自然科学进展(Prog. Nat. Sci.)*, 1997, 7: 3—11
- [77] 吴瑾光(Wu J G), 陈滇(Chen D), 高宏成(Gao H C), 金天柱(Jin T Z), 李声崇(Li S C), 徐光宪(Xu G X). *高等学校化学学报(Chem. J. Chinese U.)*, 1980, 1: 14—22
- [78] 吴瑾光(Wu J G), 高宏成(Gao H C), 陈滇(Chen D), 金天柱(Jin T Z), 李声崇(Li S C), 徐光宪(Xu G X). *中国科学(Sci. China)*, 1981, 52—60
- [79] Osseo-Asare K, Keeney M E. *Sep. Sci. Technol.*, 1980, 15: 999—1011
- [80] Zeng S, Yang Y Z, Zhu T, Han J, Luo C H. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2005, 265: 419—421
- [81] 杨永会(Yang Y H). *中科院上海原子核研究所博士学位论文(Doctoral Dissertation of Shanghai Institute of Nuclear Research)*, 1998.
- [82] Hebrant M. *Coord. Chem. Rev.*, 2009, 253: 2186—2192
- [83] Tani H, Kamidate T, Watanabe H. *J. Chromatogr. A*, 1997, 780: 229—241
- [84] Stalikas C D. *Trac-Trends Anal. Chem.*, 2002, 21: 343—355
- [85] Watarai H. *J. Chromatogr. A*, 1997, 780: 93—102
- [86] 余江(Yu J), 刘会洲(Liu H Z), 陈家镛(Chen J Y). *化工学报(Journal of Chemical Industry and Engineering)*, 2006, 57: 1746—1755
- [87] 吴瑾光(Wu J G), 高宏成(Gao H C), 陈滇(Chen D), 金天柱(Jin T Z), 徐光宪(Xu G X). *化学学报(Acta Chim. Sin.)*, 1982, 40: 13—22
- [88] 吴瑾光(Wu J G), 高宏成(Gao H C), 陈滇(Chen D), 金天柱(Jin T Z), 徐光宪(Xu G X), 孙贤育(Sun X Y), 张水珍(Zhang S Z), 伍华菊(Wu H J), 王昌瑾(Wang C J). *高等学校化学学报(Chem. J. Chinese U.)*, 1983, 4: 605—609
- [89] 吴瑾光(Wu J G), 黎乐民(Li L M), 高宏成(Gao H C), 陈滇(Chen D), 金天柱(Jin T Z), 吴瑾光(Wu J G). *中国科学B辑(Sci. China Ser. B-Chem.)*, 1982, 12: 793—797
- [90] 吴瑾光(Wu J G), 许振华(Xu Z H), 施贻(Shi N), 岳载(Yue Z), 金天柱(Jin T Z), 高宏成(Gao H C), 徐光宪(Xu G X). *高等学校化学学报(Chem. J. Chinese U.)*, 1983, 4: 751—756
- [91] 许振华(Xu Z H), 翁诗甫(Weng S F), 郭海(Guo H), 吴瑾光(Wu J G), 徐光宪(Xu G X). *北京大学学报(自然科学版)(Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis)*, 1983, 45—56
- [92] Neuman R D, Jones M A, Zhou N F. *Colloids and Surfaces*, 1990, 46: 45—61
- [93] Neuman R D, Zhou N F, Wu J G, Jones M A, Gaonkar A G, Park S J, Agrawal M L. *Sep. Sci. Technol.*, 1990, 25: 1655—1674
- [94] Osseo-Asare K. *Sep. Sci. Technol.*, 1988, 23: 1269—1284
- [95] Osseo-Asare K. *Colloid Surface*, 1988, 29: 403—410
- [96] Osseo-Asare K. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1991, 37: 123—173
- [97] Fourre P, Bauer D, Lemerle J. *Anal. Chem.*, 1983, 55: 662—667

- [98] 王文清(Wang W Q), 刘枫(Liu F), 沈兴海(Shen X H). 铀矿冶(Uranium Mining and Metallurgy), 1999, 18: 238—244
- [99] 高宏成(Gao H C), 沈兴海(Shen X H), 吴杰(Wu J). 高等学校化学学报(Chem. J. Chinese U.), 1994, 15: 1425—1428
- [100] 高宏成(Gao H C), 吴瑾光(Wu J G), 吴佩强(Wu P Q). 北京大学学报(自然科学版)(Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis), 1990, 26: 461—465
- [101] 沈兴海(Shen X H). 北京大学博士学位论文(Doctoral Dissertation of Peking University), 1993
- [102] Li Q, Li T, Wu J G. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 9011—9016
- [103] Zhou N F, Li Q, Wu J G, Chen J, Weng S F, Xu G X. Langmuir, 2001, 17: 4505—4509
- [104] 沈兴海(Shen X H), 高宏成(Gao H C). 高等学校化学学报(Chem. J. Chinese U.), 1990, 11: 1410—1414
- [105] 沈兴海(Shen X H), 高宏成(Gao H C). 化学学报(Acta Chim. Sin.), 1991, 49: 656—659
- [106] 李改玲(Li G L), 李忠(Li Z), 彭启秀(Peng Q X), 高宏成(Gao H C), 吴佩强(Wu P Q), 郑容(Zheng R). 高等学校化学学报(Chem. J. Chinese U.), 1992, 13: 1102—1105
- [107] Shen X H, Gao H C, Wang X Y. Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1: 463—469
- [108] 周乃扶(Zhou N F), 吴瑾光(Wu J G). 自然科学进展(Prog. Nat. Sci.), 2003, 13: 1—10
- [109] Neuman R D, Ibrahim T H. Langmuir, 1999, 15: 10—12
- [110] Ibrahim T H, Neuman R D. J. Colloid Interface Sci., 2006, 294: 321—327
- [111] Yu Z J, Ibrahim T H, Neuman R D. Solvent Extr. Ion Exch., 1998, 16: 1437—1463
- [112] 焦杰英(Jiao J Y), 姜健准(Jiang J Z), 高宏成(Gao H C). 北京大学学报(自然科学版)(Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis), 1999, 35: 745—749
- [113] Chiarizia R, Jensen M P, Borkowski M, Thiyagarajan P, Littrell K C. Solvent Extr. Ion Exch., 2004, 22: 325—351
- [114] Chiarizia R, Jensen M P, Rickert P G, Kolarik Z, Borkowski M, Thiyagarajan P. Langmuir, 2004, 20: 10798—10808
- [115] Chiarizia R, Nash K L, Jensen M P, Thiyagarajan P, Littrell K C. Langmuir, 2003, 19: 9592—9599
- [116] Song X Y, Sun S X, Yin Z L, Zhang W M, Yang Y Z. Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp., 2002, 209: 57—63
- [117] Jiang X C, Yang Y H, Sun S X, Yin Z L, Wang X N, Bao M. J. Phys. Chem. B, 1999, 103: 8657—8662
- [118] Naganawa H, Suzuki H, Tachimori S. Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2: 3247—3253
- [119] Osseo-Asare K. Third Phase Formation in Solvent Extraction: A Microemulsion Model. Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 1999
- [120] Nave S, Mandin C, Martinet L, Berthon L, Testard F, Madic C, Zemb T. Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6: 799—808
- [121] Vasudeva Rao P R, Srinivasan T G, Suresh A. IOP Conf. Ser., Mater. Sci. Eng., 2010, 9: art. no. 012056
- [122] Borkowski M, Chiarizia R, Jensen M P, Ferraro J R, Thiyagarajan P, Littrell K C. Sep. Sci. Technol., 2003, 38: 3333—3351
- [123] Chiarizia R, Jensen M P, Borkowski M, Ferraro J R, Thiyagarajan P, Littrell K C. Solvent Extr. Ion Exch., 2003, 21: 1—27
- [124] Jha R K, Gupta K K, Kulkarni P G, Gurba P B, Janardan P, Changarani R D, Dey P K, Pathak P N, Manchanda V K. Desalination, 2008, 232: 225—233
- [125] Gale R W, Fulton J L, Smith R D. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109: 920—921
- [126] Johnston K P, Harrison K L, Clarke M J, Howdle S M, Heitz M P, Bright F V, Carlier C, Randolph T W. Science, 1996, 271: 624—626
- [127] Liu J C, Wang W, Li G Z. Talanta, 2001, 53: 1149—1154
- [128] Yates M Z, Apodaca D L, Campbell M L, Birnbaum E R, McCleskey T M. Chem. Commun., 2001, 25—26
- [129] Hanrahan J P, Ziegler K J, Glennon J D, Steytler D C, Eastoe J, Dupont A, Holmes J D. Langmuir, 2003, 19: 3145—3150
- [130] Wang J S, Koh M, Wai C M. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43: 1580—1585
- [131] Wang J S F, Wai C M. J. Supercrit. Fluids, 2007, 40: 176—182
- [132] Koh M, Yoo J, Ju M, Joo B, Park K, Kim H, Fournel B. Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47: 278—283
- [133] Wang J S, Chiu K. Microchim. Acta, 2009, 167: 61—65
- [134] Raut D R, Mohapatra P K, Ansari S A, Sarkar A, Manchanda V K. Desalination, 2008, 232: 262—271
- [135] Ludwig R. Fresen. J. Anal. Chem., 2000, 367: 103—128
- [136] Kozlowski C A, Walkowiak W. J. Membr. Sci., 2007, 297: 181—189
- [137] Kozlowski C A, Walkowiak W, Pellowski W. Desalination, 2009, 242: 29—37
- [138] Raut D R, Mohapatra P K, Manchanda V K. Desalin. Water Treat., 2009, 12: 52—56
- [139] Walkowiak W, Kozlowski C A. Desalination, 2009, 240: 186—197
- [140] Gao B J, Wang S W, Zhang Z G. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 2010, 68: 475—483
- [141] Mohapatra P K, Bhattacharyya A, Manchanda V K. J. Hazard. Mater., 2010, 181: 679—685
- [142] Kobuke Y, Tabushi I, Oh K, Aoki T. J. Org. Chem., 1988, 53: 5933—5940
- [143] Kumar A, Singh R K, Shukla J P, Bajpai D D, Nair M K T. Indian J. Chem. Sect A-Inorg. Bio-Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem., 1992, 31: 373—375
- [144] Yang L, Zhang Z X, Guo Y J, Gao X H, Takeuchi H. Sep. Purif. Technol., 2005, 47: 88—94
- [145] Izatt S R, Hawkins R T, Christensen J J, Izatt R M. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107: 63—66
- [146] Asfari Z, Wenger S, Vicens J. Pure Appl. Chem., 1995, 67: 1037—1043

- [147] Reusch C F, Cussler E L. *AICHE J.*, 1973, 19: 736—741
- [148] Izatt R M, Wu G. *Thermochim. Acta*, 1989, 154: 161—166
- [149] Lehn J M. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1988, 27: 89—112
- [150] Izatt R M, Lamb J D, Hawkins R T, Brown P R, Izatt S R, Christensen J J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105: 1782—1785
- [151] Makrlik E, Vanura P, Selucky P. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2009, 281: 633—638
- [152] Cho H J, Kim J Y, Chang S K. *Chem. Lett.*, 1999: 493—494
- [153] Singh D K, Mishra S. *Anal. Chim. Acta*, 2009, 644: 42—47
- [154] Dai S, Shin Y S, Barnes C E, Toth L M. *Chem. Mater.*, 1997, 9: 2521—2525
- [155] Dai S, Shin Y S, Toth L M, Barnes C E. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 5521—5524
- [156] Buyuktiryaki S, Say R, Ersoz A, Birlik E, Denizli A. *Talanta*, 2005, 67: 640—645
- [157] He Q, Chang X, Wu Q, Huang X, Hu Z, Zhai Y. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 605: 192—197
- [158] Lin C R, Wang H Q, Wang Y Y, Cheng Z Q. *Talanta*, 2010, 81: 30—36
- [159] Krishna P G, Gladis J M, Rao T P, Naidu G R. *J. Mol. Recognit.*, 2005, 18: 109—116
- [160] Shirvani-Arani S, Ahmadi S J, Bahrami-Samani A, Ghannadi-Maragheh M. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 623: 82—88
- [161] Biju V M, Gladis J M, Rao T P. *Anal. Chim. Acta*, 2003, 478: 43—51
- [162] Kala R, Biju V M, Rao T P. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 549: 51—58
- [163] Kala R, Rao T P. *J. Sep. Sci.*, 2006, 29: 1281—1287
- [164] Shamsipur M, Fasihi J, Ashtari K. *Anal. Chem.*, 2007, 79: 7116—7123
- [165] Uezu K, Kuwabara T, Yoshida M, Goto M, Furusaki S. *Anal. Sci.*, 2004, 20: 1593—1597
- [166] Zhang X J, Li C X, Yan Y S, Pan J M, Xu P P, Zhao X H. *Microchim. Acta*, 2010, 169: 289—296
- [167] Araki K, Yoshida M, Uezu K, Goto M, Furusaki S. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 2000, 33: 665—668
- [168] 高学超(Gao X C), 高保娇(Gao B J), 牛庆媛(Niu Q Y), 赵婧(Zhao J). *化学学报(Acta Chim. Sin.)*, 2010, 68: 1109—1118
- [169] Pan J M, Zou X H, Yan Y S, Wang X, Guan W, Han J A, Wu X Y. *Appl. Clay Sci.*, 2010, 50: 260—265
- [170] Liu Y, Gao J, Zhang Z L, Dai J D, Xie J M, Yan Y S. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2010, 28: 23—37
- [171] Zhang Z L, Xu X H, Yan Y S. *Desalination*, 2010, 263: 97—106
- [172] Metilda P, Gladis J M, Venkateswaran G, Rao T P. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 587: 263—271
- [173] Gladis J M, Rao T P. *Microchim. Acta*, 2004, 146: 251—258
- [174] Daniel S, Rao P P, Rao T P. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 536: 197—206
- [175] Biju V M, Gladis J M, Rao T P. *Talanta*, 2003, 60: 747—754
- [176] Lehn J M, Sauvage J P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97: 6700—6707
- [177] Arous O, Gherrou A, Kerdjoudj H. *Desalination*, 2004, 161: 295—303
- [178] Chiou C S, Shih J S. *Analyst*, 1996, 121: 1107—1110
- [179] Tait D, Haase G, Wiechen A. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1997, 226: 225—228
- [180] Tait D, Haase G, Wiechen A. *Kerntechnik*, 1997, 62: 96—98
- [181] Saenger W. *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 1980, 19: 344—362
- [182] Uhlenheuer D A, Petkau K, Brunsveld L. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39: 2817—2826
- [183] Choi S J, Geckeler K E. *Polymer*, 2007, 48: 1445—1449
- [184] Kozlowski C A, Girek T, Walkowiak W, Koziol J J. *Sep. Purif. Technol.*, 2005, 46: 136—144
- [185] Kobayashi K, Wenz G, Knoll W. *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, 1997, 28: 349—358
- [186] Ferreira H S, Bezerra M D, Ferreira S L C. *Microchim. Acta*, 2006, 154: 163—167
- [187] Shariati S, Yamini Y, Zanjani M K. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 156: 583—590
- [188] Madrakian T, Afkhami A, Mousavi A. *Talanta*, 2007, 71: 610—614
- [189] Favre-Reguillon A, Murat D, Cote G, Foos J, Draye M. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, 81: 1872—1876