

离子交换法制备铂(II)和钯(II)的硝酸四氨络合物及结构表征

赵 群¹, 楼云江², 余 娟², 郑 萍¹, 叶青松², 谢笑天^{1*}, 刘伟平²

(1. 云南师范大学 化学化工学院, 昆明 650031;

2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 采用一种全新的方法——离子交换法, 以二氯四氨合铂(II)和二氯四氨合钯(II)为原料, 水为溶剂, 制备铂、钯的重要催化前驱体化合物——硝酸四氨合铂(II)和硝酸四氨合钯(II)。通过元素分析、红外光谱、质谱、核磁共振表征其化学结构。方法的产率 > 90%, 产品纯度 > 99.0% (以金属铂、钯计), 适合于批量生产要求。

关键词: 无机化学; 离子交换技术; 硝酸四氨合铂(II); 硝酸四氨合钯(II); 合成; 结构

中图分类号: O614.82⁺3, O614.82⁺6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)04-0013-06

Preparation of [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ and [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ by Ion Exchange Technique and Determination of Their Chemical Structures

ZHAO Qun¹, LOU Yunjiang², YU Juan², ZHENG Ping¹, YE Qingsong², XIE Xiaotian^{1*}, LIU Weiping¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650031, China;

2. State key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ and [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ are two important precursors for platinum- and palladium-based heterogeneous catalysts, as well as intermediates for other platinum and palladium compounds. An ion exchange technique was employed to synthesize [M(NH₃)₄](NO₃)₂ (M=Pt or Pd) with a yield of more than 90% from [M(NH₃)₄]Cl₂ as the starting materials. Their chemical structures were characterized by elemental analysis, MS, IR and NMR. This synthetic method is very effective and cost-saving and can be employed in industrial production.

Key words: inorganic chemistry; ion exchange technique; [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂; [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂; synthesis; structure

离子交换技术在十八世纪为汤普森所发现^[1-2], 发展至今已成为一项非常成熟的技术, 具有操作方便、分离效率高、消耗能源少、成本较低廉等突出优点^[3], 广泛的应用于冶金、化工和生物工程等领域。特别是贵金属冶金方面, 离子交换技术已成为贵贱金属分离和铑铱分离的重要手段^[4-7], 但是离子交换技术用于铂族金属化合物的制备的报道不多。硝酸四氨合铂(II)和硝酸四氨合钯(II)是 2 种重要的

铂族金属化合物, 主要用作催化前驱体制备铂、钯载体催化剂, 也用作制备其他铂、钯化合物的中间体^[8-10]。目前均采用常规的化学方法合成^[11], 即通过二氯四氨合铂或钯与硝酸银定量反应一步合成。该方法涉及使用价格较高的硝酸银, 同时产品中会残留一定量的银。

本文报道一种用离子交换技术制备这 2 种化合物的方法和条件, 并采用元素分析、红外光谱(IR)、

收稿日期: 2014-03-14

基金项目: 云南省科技厅重点新产品开发项目(2013BD012)。

第一作者: 赵 群, 男, 硕士研究生, 助教, 研究方向: 贵金属化合物的研究开发。E-mail: 605593097@qq.com

*通讯作者: 谢笑天, 男, 教授, 研究方向: 有机化学教学及科研。E-mail: xt6207@qq.com

质谱(MS)、核磁共振谱($^1\text{H-NMR}$)对所得化合物进行了结构表征。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

201×7 (717)强碱型阴离子交换树脂,江苏金凯树脂化工有限公司;0.025 mol/L 的二氯四氨合铂(II)和二氯四氨合钯(II)溶液,昆明贵金属研究所;其余试剂均为分析纯。

AB304-S 电子天平,德国赛多利斯公司;D2G-6050 型恒温真空干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;N-1000 旋转蒸发仪,日本东京理化仪器公司;SB-1000 数字型水浴锅,日本东京理化仪器公司;Bruker DRX500 核磁共振仪;FTS-135 型红外光谱仪;ATI-QSTAR 质谱仪;玻璃层析柱(自制)。

1.2 树脂的预处理和转型

取适量的树脂于 500 mL 烧杯中,用去离子水冲洗 3 次,再加入 4 倍量的去离子水浸泡 18~20 h,后用去离子水冲洗至澄清。向已充分溶胀的树脂加入 4 倍量的 1 mol/L HCl 溶液,浸泡 8 h 后倒出酸液,用去离子水洗至中性;再加入 4 倍量 4% NaOH 溶液浸泡 8 h 后倒出碱液,再用去离子水冲洗至出水呈中性,如此反复 2 次,得到中性的 OH 型树脂,抽滤至干后待用。

1.3 实验方法

(1) 静态交换吸附:将一定量处理后的树脂与 0.025 mol/L 的二氯四氨合铂溶液混合置于具塞三角瓶中,恒温匀速搅拌,间隔一定时间用 0.025 mol/L 的盐酸标液滴定法测定溶液中 OH 浓度,直至平衡。

(2) 动态交换吸附:取一定量处理后的树脂装入玻璃层析柱中,0.025 mol/L 二氯四氨合铂溶液以一定的流速过柱,间隔一定时用 0.025 mol/L 的盐酸标液滴定法测定溶液中 OH 浓度,直至平衡。

1.4 配合物的合成

称取 1.67 g (5 mmol) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 加入 200 mL 水中制成稀溶液。在室温条件下依动态法将溶液加入到铂离子交换柱中,确保树脂的上液面高度始终在 2 cm 左右,控制为流速 2 mL/min,收集并检验流出液呈碱性且无 Cl⁻ 存在,交换结束后再续接 30 mL 流出液,即得无色的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 溶液。立即向溶液中缓慢滴加稀硝酸溶液,边滴加边搅拌调

节至 pH≈7,即得硝酸四氨合铂溶液(II)。溶液在 45~50℃ 下减压浓缩至少量时,加 1 mL 浓氨水,用无水乙醇反析,过滤分离,45℃ 下真空干燥,得到白色固体硝酸四氨合铂(II)产品 1.80 g,产率为 93.0%。

按照以上步骤合成硝酸四氨合钯(II),产率为 90.6%。

1.5 分析表征实验方法

1.5.1 金属含量分析

(1) 铂含量分析:铂含量分析法是许多铂类配合物结构表征常用的方法之一,本实验采用中国药典测定顺铂中铂含量的方法^[12]。通过将恒重过的化合物在 600~800℃ 灼烧,将其配合基团破坏挥发,得纯金属铂^[13]。

(2) 钯含量分析:取试样 1.50 g,精确至 0.001 g,试样用盐酸和硝酸溶解,用乙醚萃取分离有机物,加 EDTA 络合钯及其它金属离子,加乙酸-乙酸钠缓冲溶液,二甲酚橙作指示剂,在 pH≈5.8 用锌标准溶液滴定过量的 EDTA,加二甲基乙二醛析出与钯络合的 EDTA,用三氯甲烷萃取丁二酮肟-钯沉淀,以锌标准溶液测定钯量^[14]。

1.5.2 红外光谱(IR)测定

以 KBr 压片,采用 FTS-135 型红外光谱仪在 400~4000 cm^{-1} 区间进行扫描测定。

1.5.3 质谱(MS)测定

ESI⁺-MS 采用 ATI-QSTAR 质谱仪测定。

1.5.4 核磁共振(NMR)分析

采用 Bruker DRX500 核磁共振仪,以 DMSO 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为外标物,对样品进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析。

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡时间测定

树脂湿基交换容量的计算公式为:

$$Q_t = 200 \times 0.025 (V_1 - V_0) / MV \quad (1)$$

式中, Q_t 为 t 时刻树脂的吸附容量, mmol/g; V_1 为盐酸溶液的用量, mL; V_0 为空白试验盐酸溶液的用量, mL; V 为移取的交换溶液的体积, mL; M 为树脂的质量。

按静态吸附方法,将 10.00 g 离子交换树脂与 200 mL 二氯四氨合铂(0.025 mol/L)溶液,于 30℃ 下匀速搅拌(150 r/min),测定不同时间的吸附率。实验结果如图 1 所示。

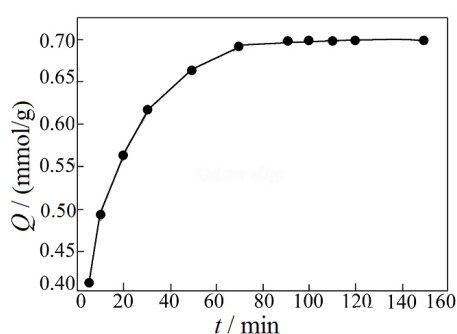


图1 吸附时间对氯吸附率的影响

Fig.1 Curve of chloride adsorption rate vs adsorption time

图1表明, 201×7(717)树脂对 Cl^- 的吸附速率很快, 80 min 时, 吸附率已达约 96.5%, 再增加吸附时间, 吸附率变化不大, 吸附 100 min 时, 已达到吸附平衡。

2.2 温度对交换吸附的影响

准确称取 5.00 g 处理后的树脂 3 份分别置于具塞三角瓶中, 各加入 200 mL 含氯浓度为 0.05 mol/L 的二氯四氨合铂溶液, 分别在温度为 25、30 和 40℃ 条件下匀速搅拌(150 r/min), 并分别测定不同时间的吸附量。实验结果如图 2 所示。

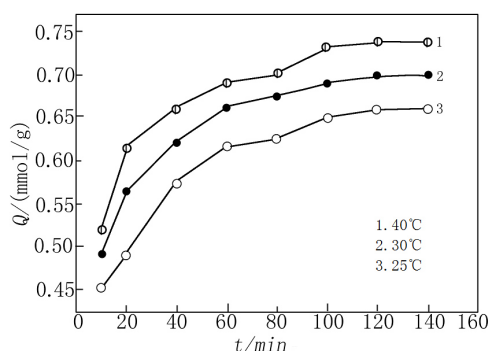


图2 温度对氯吸附量的影响

Fig.2 Effect of temperature on the adsorption amount of chloride

由图 2 可见, 随着温度的升高, 201×7(717)树脂对氯离子的平衡吸附量也有明显的增加, 可见温度升高有利于吸附的进行, 初步推算该吸附过程是吸热过程。

2.3 树脂的饱和吸附容量和反应速率常数的测定

称取 5.00 g 717 型树脂, 在 30℃ 条件下于 200 mL 含氯浓度为 0.05 mol/L 的二氯四氨合铂溶液用静态法进行吸附实验。每隔一段时间用酸碱滴定法测定溶液中 OH^- 的含量, 直至平衡, 结果列于表

1。从表 1 可以看出: 吸附 110 min 之后 Q_t 不再增加, 201×7(717)树脂的饱和吸附量接近 0.6982 mmol/g。

表1 吸附时间与树脂吸附量的关系

Tab.1 Relationship between adsorption time and the adsorption amount of resin

Time/min	5	10	20	30	50
Q_t /(mmol/g)	0.4326	0.4913	0.5632	0.6152	0.6645
Time/min	80	90	110	150	
Q_t /(mmol/g)	0.6962	0.6962	0.6982	0.6981	

根据 Boyd 的液膜扩散方程^[15]:

$$-\ln(1-F) = kt \quad (2)$$

$$F = Q_t/Q_w \quad (3)$$

式中, Q_w 是饱和吸附容量, mmol/g; Q_t 为 t 时刻的吸附容量, mmol/g; k 为液膜扩散系数, 即某温度下的吸附速率常数, min^{-1} ; t 为吸附时间, min。对 $-\ln(1-F)$ 和时间 t 进行线性拟合, 结果如图 3 所示。

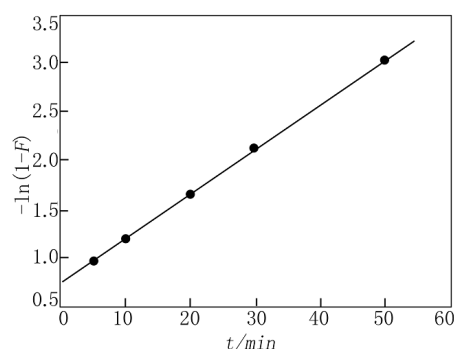


图3 吸附速率常数测定

Fig.3 Determination of adsorption rate constants

由图 3 可见, $-\ln(1-F)$ 和 t 具有很好的线性关系, 相关系数 $R > 0.99$ 。Boyd 等^[16]认为, 若 $-\ln(1-F)$ 和时间呈线性关系, 说明液膜扩散是吸附过程的主控步骤。由图 3 求出的直线斜率也即反应速率常数 $k = 0.0458 \text{ min}^{-1}$ 。

2.4 动态流速对交换吸附的影响

依照动态法, 取含氯为 0.05 mol/L 的二氯四氨合铂溶液 200 mL, 控制 2 mL/min 的流速通过装有处理好的树脂离子交换柱, 收集过柱后的流出液, 测定流出液中 OH^- 的浓度及吸附率, 结果见图 4。由图 4 可知, 随着溶液流速的提高, 树脂对氯离子的吸附率明显下降。当过柱流速在 10 mL/min 以下时, 氯离子的吸附率大于 90%, 当流速在 3 mL/min

以下时,用硝酸银检验无氯离子存在。

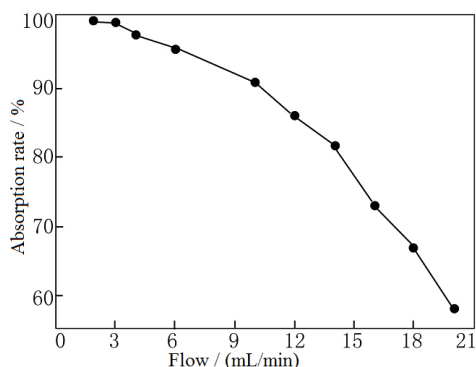
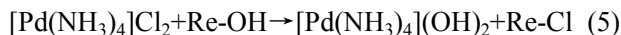
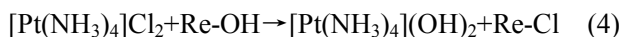


图 4 流速对吸附率的影响

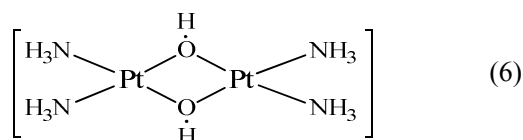
Fig.4 Curve of flow rate vs adsorption rate

2.5 合成方法

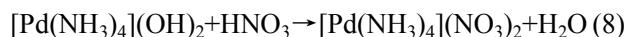
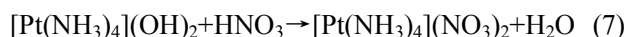
起始原料 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 以及目标化合物在水中的溶解度都很大,且强碱性 OH^- 型阴离子交换树脂工作不受 pH 影响,离子的吸附选择性为 $\text{Cl}^- > \text{OH}^-$ ^[17]。作者充分利用这些特性和吸附实验探索的条件,在室温条件下采用动态法将原料稀溶液加入相应的离子交换柱中,随着溶液在柱中的流动,树脂功能基团上的可交换离子 OH^- 就会与配合物的外界离子 Cl^- 进行交换。控制流速 3 mL/min,收集流出液用 pH 试纸检验呈碱性且无氯离子存在^[18],即得无色的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 溶液和 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 溶液,反应式如下:



得到的无色的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 溶液在光照下条件下或者长时间放置,会水解形成羟桥双核铂(II)化合物^[19-20]而显淡黄色,其结构式如下:



而无色 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 溶液放置时间过长也容易丢失配体 NH_3 。应立即加入适量的稀硝酸,边滴加边搅拌调节至 $\text{pH} \approx 7$ 即得到硝酸四氨合铂(II)、钯(II)溶液,在 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 下减压浓缩至少量时加少许浓氨水,无水乙醇反析,过滤分离, 45°C 下真空干燥,即可得白色的固体产品。化学反应式为:



采用动态法,依照以上步骤,使用较大的离子

交换柱或者多柱串联的方式,就能满足批量生产的要求。

2.6 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 的结构解析

2.6.1 含量分析

金属铂含量测定值为 50.05%,与理论计算值 50.4%很接近,符合 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 的式量。

2.6.2 红外光谱表征

图 5 为硝酸四氨合铂(II)的红外光谱图。

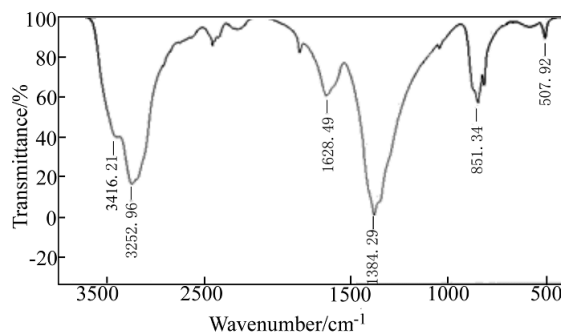


图 5 硝酸四氨合铂(II)的红外光谱图

Fig.5 IR spectrum of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$

图 5 中 3416.21 和 3252.96 cm^{-1} 的强吸收峰归属于 N-H 的伸缩振动,较游离的 $\nu_{\text{NH}}/\nu_{\text{NH}_3}$ 发生了红移,表明氨与 Pt^{2+} 发生了配位,而在 507.92 cm^{-1} 出现的 $\nu_{\text{Pt-N}}$ 弱吸收峰,进一步证实了 Pt^{2+} 与 NH_3 配位。1628.49 cm^{-1} 处的强吸收峰可以归属为 N-H 的面内弯曲振动,在 1384.29 cm^{-1} 处的强吸收峰是 N-H 的弯曲振动和 NO_3^- 的对称振动共同作用的结果。851.39~818.44 cm^{-1} 之间的吸收峰可以归属为 NH_3 的面内摇摆振动和 NO_3^- 的平面摇摆振动。

2.6.3 核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)表征

图 6 为硝酸四氨合铂(II)的 $^1\text{H-NMR}$ 图。

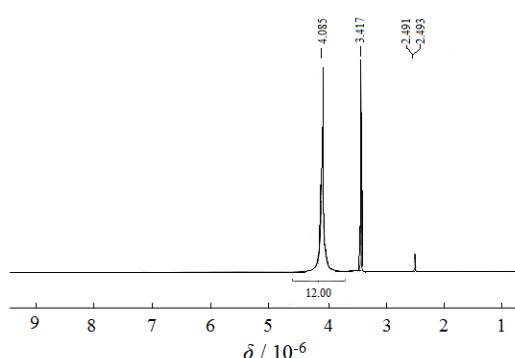


图 6 硝酸四氨合铂(II)的 $^1\text{H-NMR}$

Fig.6 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ in DMSO

由图6可知, 化学位移 $\delta=3.4\times 10^{-6}$ 和 2.49×10^{-6} 为溶剂 DMSO 的吸收峰(其中一个为水峰, 一个为甲基峰), $\delta=4.08\times 10^{-6}$ 处的吸收峰积分面积为 12 可以归属为 4 个 NH_3 上的 12 个氢原子。

2.6.4 质谱表征

图7为硝酸四氨合铂(II)的质谱图。从图7中可以看出 3 个显著的 m/e 峰, 分别是 $m/e=132$ 、228、244, 它们从属于 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4-2\text{NH}_3]^+$ 和 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4-\text{NH}_3]^+$ 。铂有 3 种同位素 ^{194}Pt (33%)、 ^{195}Pt (34%) 和 ^{196}Pt (25 %), 所以质谱图展示出 3 个典型的质子化分子离子峰。

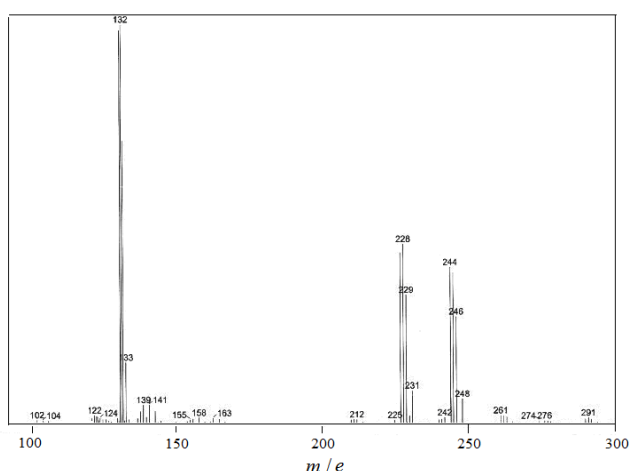
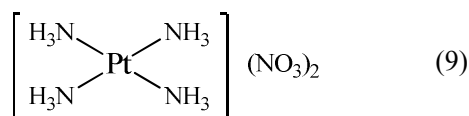


图7 硝酸四氨合铂(II)的质谱图

Fig.7 ETS⁺-MS spectrum of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$

通过以上分析表征, 可以确定所得化合物的结构式为:



该化合物的内界由 Pt^{2+} 与 4 个 NH_3 配位形成, 外界由 2 个 NO_3^- 组成。

2.7 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 的结构解析

2.7.1 含量分析

金属钯含量测定值为 35.13%, 与理论计算值 35.57% 一致, 符合 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 的量式。

2.7.2 红外光谱表征

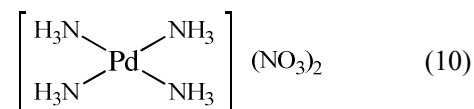
在硝酸四氨合钯(II)的红外光谱图中, 3416.21 cm^{-1} 的吸收峰和 3261.05 cm^{-1} 的强峰归属于 N-H 的伸缩振动峰, 较游离的 $\nu_{\text{NH}}/\nu_{\text{NH}_3}$ 发生了红移, 表明氨与 Pd^{2+} 发生了配位, 在 490.46 cm^{-1} 出现了 $\nu_{\text{Pd-N}}$ 弱吸收峰, 进一步证实了 Pd^{2+} 与 NH_3 配位。 1629.93 cm^{-1} 处的强吸收峰可以归属为 N-H 的面内弯曲振

动, 在 1384.12 cm^{-1} 处的强吸收峰是 N-H 的弯曲振动和 NO_3^- 的对称振动共同作用的结果。 833.33 cm^{-1} 附近的吸收峰可以归属为 NH_3 的面内摇摆振动和 NO_3^- 的平面摇摆振动。

2.7.3 核磁共振氢谱表征

在核磁共振氢谱中, 化学位移 $\delta=3.37\times 10^{-6}$ 和 $\delta=2.49\times 10^{-6}$ 为溶剂 DMSO 的吸收峰(其中一个为水峰, 一个为甲基峰), $\delta=3.25\times 10^{-6}$ 处的吸收峰积分面积为 12 可以归属为 4 个 NH_3 上的 12 个氢原子。

通过以上分析表征, 可以确定所得化合物的结构式为:



该化合物的内界由 Pd^{2+} 与 4 个 NH_3 配位形成, 外界由 2 个 NO_3^- 组成。

3 结论

(1) 在静态实验中, 717 型树脂在 30°C 的条件下, 交换达到平衡的时间为 100 min, 对氯离子的湿饱和和吸附容量约为 0.6982 mmol/g 。在一定温度范围内升温有利于吸附的进行, 交换在常温常压下就可以进行, 交换过程中液膜扩散为主控步骤。

(2) 在动态实验中, 流速控制在 3 mL/min 以下时用硝酸银检验无氯离子的存在。

(3) 采用 IR、MS、 $^1\text{H-NMR}$ 等测试手段表征产物结构, 结果表明所合成的化合物结构与标题化合物的结构一致。与其他合成方法相比, 离子交换法具有操作简单, 环境污染小, 能源消耗少, 成本低廉, 可循环操作, 产率可观等优点, 适合工业生产的要求。

参考文献:

- [1] 王淼. 离子交换技术在盐化工中的应用[J]. 山东轻工业学院学报: 自然科学版, 1995, 9(4): 1-4.
 - [2] 夏笃祯. 离子交换树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
 - [3] 高向阳, 宋莲军, 张平安, 等. 超声波处理快速测定离子交换树脂的交换容量[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(4): 441-442.
- Gao X, Song L, Zhang P, et al. Rapid determination of exchange capacity in ion exchange resin by ultrasonic test[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2004, 14(4): 441-442.

- [4] 李华昌, 符斌. 铂族元素分离中的萃淋树脂技术[J]. 贵金属, 2001, 22(4): 49-53.
- Li H, Fu B. Separation of platinum group elements by solvent impregnated resins technique[J]. Precious Metals, 2001, 22(4): 49-53.
- [5] 唐杰, 张辉, 张凯, 等. 离子交换分离富集极谱法连续测定金、铂、铱和铑[J]. 分析化学, 2004, 32(4): 553-553.
- Tang J, Zhang H, Zhang K, et al. Simultaneous determination of Au, Pt, Ir and Rh by polarography after separation and preconcentration by ion exchange resin[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2004, 32(4): 553-553.
- [6] 陈景, 张永柱. 铑铱分离方法与原理[J]. 贵金属, 1994, 15(4): 1-6.
- Chen J, Zhang Y. The method and principle for separation of rhodium and iridium[J]. Precious Metals, 1994, 15(4): 1-6.
- [7] 赵德鹏, 杨瑞四, 邹安琴, 等. 201×7 阴离子交换树脂对低浓度铂的吸附性能[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 43-49.
- Zhao D, Yang R, Zou A, et al. Adsorption of low concentration platinum from chloride leaching solution with 201×7 ion-exchange resin[J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 43-49.
- [8] Sobczak I, Ziolek M, Nowacka M. Preparation and characterisation of Pt containing NbMCM-41 mesoporous molecular sieves addressed to catalytic NO reduction by hydrocarbons[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 78(2): 103-116.
- [9] Shih C C, Chang J R. Genesis and growth of platinum subnano-particles on activated-carbon characterized by X-ray absorption spectroscopy: effects of preparation conditions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 92(1): 89-97.
- [10] Fontana M, Caseri W R, Smith P, et al. Ultrahigh chiral anisotropy factors in quasi-one-dimensional platinum compounds[J]. Inorganica Chimica Acta, 2003, 353: 320-324.
- [11] Chen X, Chen J, Pan Z, et al. Novel synthesis and characterization of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ [J]. Asian Journal of Chemistry, 2010, 22(8): 6493-6496.
- [12] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [13] 刘洋, 余尧, 高文桂, 等. 顺式-二(硫氰酸根)-二氨合铂(II)的合成、表征及其水溶液析出物质机制的探讨[J]. 无机化学学报, 2006, 22(11): 2090-2096.
- Liu Y, Yu Y, Gao W, et al. Synthesis and characterization of cis-diaminedithiocyanatoplatinum(II) and study on mechanism of a precipitation from the aqueous solution [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(11): 2090-2096.
- [14] 金娅秋, 朱利亚, 沈善问, 等. GB/T 23276-2009 钯化合物分析方法 钯量的测定 二甲基乙二醛肟析出 EDTA 络合滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [15] Boyd G E, Adamson A W, Myers Jr L S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics I[J]. Journal of the American Chemical Society, 1947, 69(11): 2836-2848.
- [16] 甄捷. Boyd 方程与液膜扩散机理的关系[J]. 哈尔滨理工大学学报, 1999, 4(4): 108-110.
- [17] 张拿慧. 201×7 强碱性阴离子交换树脂吸附浓海水中溴的应用基础研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
- [18] Zhang H H, Gong M C, Guo J X, et al. Preparation of an advanced automotive exhaust catalyst[J]. Catalyst, 2004, 25(2): 85-86.
- [19] 谌喜珠, 谢明进, 叶青松, 等. 顺铂水溶液降解产物-羟桥双核铂(II)化合物的制备和结构[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2009, 31(4): 389-392.
- Chen X, Xie M, Ye Q, et al. Preparation and characterization of the hydroxy-bridged dimeric-platinum compound[J]. Journal of Yunnan University: Natural Sciences Edition, 2009, 31(4): 389-392.
- [20] 刘伟平, 杨懿焜. 卡铂水溶液的光催化产物[J]. 药理学报, 1996, 31(1): 72-74.
- Lui W, Yang Yi. The photolytical products of aqueous carboplatin solution[J]. Acts Pharmaceutica sinica, 1996, 31(1): 72-74.