

配合物转化法制备高纯无水氟化钙

韩翊天^{1,2}, 宗国强^{2*}, 王 农^{1*}

¹兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

²中国科学院上海有机化学研究所先进氟氮材料全国重点实验室, 上海

收稿日期: 2025年3月2日; 录用日期: 2025年3月27日; 发布日期: 2025年4月9日

摘 要

本文通过配合物转化法, 采用有机体系, 以氢氧化钙为原料, 经络合反应、重结晶及真空高温脱结晶水得到高纯的二苯基丙二酮钙络合物, 进而利用该络合物与氟氢化铵反应制备出高纯无水氟化钙。通过差热分析、透射电镜、X射线衍射、电感耦合等离子体质谱、氧分析仪等手段对制备的氟化钙进行了分析和表征, 证明了该方法可以制得纯度高、无水、氧含量低、结晶度高的氟化钙, 有效避免了传统“干法”制备的反应条件苛刻、易引入杂质以及“湿法”制备的氧含量高、产物难以过滤的问题, 是一种绿色高效新颖的制备方法, 为高纯氟化盐这一大类化合物的制备提供了一种新的方法和思路。

关键词

高纯, 无水, β -二酮, 氟化钙

Preparation of High Purity Anhydrous Calcium Fluoride by Complex Conversion Method

Yitian Han^{1,2}, Guoqiang Zong^{2*}, Nong Wang^{1*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

²State Key Laboratory of Fluorine and Nitrogen Chemistry and Advanced Materials, Shanghai Institute of Organic Chemistry, University of Chinese Academy of Sciences, Shanghai

Received: Mar. 2nd, 2025; accepted: Mar. 27th, 2025; published: Apr. 9th, 2025

Abstract

In this paper, the complex conversion method was adopted. Using calcium hydroxide as raw material in organic system, high-purity diphenylpropylene glycol calcium complex was obtained by

*通讯作者。

complex reaction, recrystallization and vacuum high temperature decrystallizing water, and then high-purity anhydrous calcium fluoride was prepared by reaction of the complex with ammonium hydroxide. By differential thermal analysis, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, inductively coupled plasma mass spectrometry and oxygen analyzer, the prepared calcium fluoride was analyzed and characterized. It was proved that the method can obtain calcium fluoride with high-purity, anhydrous, low oxygen content and high crystallinity. Effectively avoiding the problems of harsh reaction conditions, easy introduction of impurities by traditional “dry” preparation process, and high oxygen content and difficult filtration of products by traditional “wet” preparation process. It is a green, efficient and novel preparation method, which provides a new method and idea for the preparation of high purity fluoride salt.

Keywords

High-Purity, Anhydrous, β -Dione, Calcium Fluoride

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

天然的氟化钙被称作为氟石或者萤石，被称为“第二稀土”，属于非常珍惜的不可再生战略性矿产资源。我国的萤石储量约占全球的总储量的 10% [1]，作为氟化工大国，我国对萤石资源有着很大的需求。由于过度开采、储量减少、资源和环境保护等原因，人工制备氟化钙及其应用也成为令人瞩目的研究领域[2]。特别是高纯氟化钙材料的独特的光学、电性和磁性性能使其成为受人们青睐的光学材料，它具有众多的优异性能：① 较宽的透光范围，紫外区至中红外区透光性良好；② 声子能量低、有较小的恒定的平均折射率和局部折射率，光损耗少，不易发生光散射，易于光的存储、传递和转换；③ 稳定且不易潮解，有很强的抗化学腐蚀能力；④ 有较低的熔点，使用传统的晶体生长技术就可以获得大尺寸单晶[3]。鉴于以上几种优点，高纯氟化钙被广泛应用于紫外光刻、光纤、航空航天、天文观测及高分辨光学仪器等领域[4]-[8]。此外，国内外对氟化钙单晶的研究也非常广泛，Rao 等[9]在制备 CaF_2 单晶后，探究了温度对于单晶生长的影响；王静等[10]采用多种介电谱，对 CaF_2 单晶的介电性能进行了研究；段安峰等[11]采用坩埚下降法成功生长出 CaF_2 单晶，并研究了不同生长条件下单晶性能的影响，发现当单晶生长过程中出现水或含氧杂质时，单晶会在 1500 nm 左右处产生宽的 OH^- 振动吸收带，在可见 - 紫外波段形成色心吸收带。而以上研究所用的氟化钙晶体都为高纯的氟化钙原料所制成，过多的杂质和氧含量对氟化钙光学材料的性能有着很大的影响[11][12]，所以，如何得到纯度高氧含量低的氟化钙晶体原料一直备受人们关注。

高纯氟化钙的制备在国内外已经得到了广泛的研究，主流的制备方法分为直接沉淀法、微乳液法和水热法等。直接沉淀法根据溶液体系的不同分为水溶液体系、纯有机溶液体系和混合溶液体系，是指在不同的反应条件下，向金属盐溶液中加入沉淀剂使目标产物析出，再经过洗涤、过滤等操作处理后得到产品。汪思等[13]在水体系中以硝酸钙和氟化钾为原料，通过调节 pH 值制得氟化钙；胡建华等[14]以水为溶剂先用氟化氢制备出氟化铵溶液，再加入硝酸钙，最后可得到氟化钙；Claus Feldmann 等[15]以二甘醇为溶剂，以硝酸钙和氟化铵为原料，通过洗涤、干燥等操作，最终得到氟化钙；吕燕飞等[16]以混合体系水 - 乙醇为溶剂，硝酸钙与氟化钾为原料制备氟化钙，还发现氟化钙粒径随复合溶剂中乙醇含量升高

而减小。微乳液法是制备纳米级氟化钙的常用方法, 华瑞年等[17]调配了硝酸钙与氟化铵的微乳液, 然后将两者快速在同一容器中混合搅拌反应, 一定时间后洗涤、过滤、干燥后得到氟化钙; A. Bensalah [18]以氟化氢为氟源, 通过微乳液法制备氟化钙。水热法则是在密封容器里进行高温高压反应, Zhang, C.等[19]以氟化钠和硝酸钙为原料, 将两者配置成透明溶液剧烈搅拌混合后, 输入四氟乙烯内衬的高压釜中, 控制反应温度与压力后, 可得到氟化钙。除了上述几种方法, 还有其他制备方法, 如 Limin Sun 等[20]自制喷雾系统, 通过将氢氧化钙溶液与氟化铵溶液雾化后在 70℃气流中加热得到氟化钙。这些方法制备高纯氟化钙不同程度存在着反应条件苛刻、易引入杂质以及制备的氟化钙产物难以过滤、氧含量高等问题。

β -二酮是一类重要的有机合成中间体, 广泛应用于形成 C-C 键的形成以及其他过程[21], 其烯醇式互变异构体拥有很强的抗氧化能力, 也是许多有价值药物分子的合成原料之一[22]; 除了其抗氧化活性之外, 它还有着很好的金属络合能力, 因此通常用于从被金属污染的废水中萃取金属[23] [24]。本文采用配合物转化法, 在有机溶剂体系中以氢氧化钙为原料, 二苯基丙二酮为配体, 首先制备其钙配合物, 纯化后得到含量 99.99%的高纯二苯基丙二酮钙, 进而在有机溶剂体系中用氟氢化铵对其进行氟化, 得到含量大于 99.99%的高纯低氧含量的氟化钙, 通过该方法能够对中间体钙配合物进行有效纯化, 进而制备出高纯无氧的氟化钙, 是一种绿色高效的制备方法。

2. 实验方法

2.1. 实验材料和试剂

二苯甲酰基甲烷(简称 DBM, Macklin, 分析纯)、氢氧化钙(99.95%, 纳博化学技术有限公司)、氟氢化铵(自制, 重结晶处理, 纯度 4N)、乙醇(国药, 分析纯)、乙酸乙酯(国药, 分析纯)、甲苯(国药, 分析纯, 重蒸过)、氯苯(国药, 分析纯, 重蒸过)

2.2. 检测方法

差示扫描量热法 - 热重(DSC-TGA)测试由 SDT Q600 (TA Instruments, 美国)实现, 将样品置于氧化铝铝坩埚中, 使用流速为 100 mL/min 的氮气作为惰性吹扫气体。以 20℃/min 的速率升温至目标温度。使用 X 射线衍射(XRD) (Bruker Axs, D8 ADVANCE, USA)以 Cu Ka 为单色靶材分析样品的晶相组成。扫描速度为 2°/min, 扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。Leco-O836 (LECO, USA)测定样品的氧含量。透射电子显微镜(TEM) (JEOL, 日本)用来观测结构形貌、大小和特征。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP) (SPECTRO Analytical Instruments, ARCOS SOP, 德国)测定样品中的杂质含量。

2.3. 高纯无水氟化钙的制备

2.3.1. 二苯基丙二酮钙的制备

室温下, 在 250 mL 的圆底烧瓶中加入 150 mL 乙醇, 加热搅拌至 80℃后, 加入 20 mmol 的二苯甲酰基甲烷(DBM), 加热搅拌溶解后加入 10 mmol 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 加热搅拌 5 h 后过滤, 将固体产物 90℃烘干后, 加入至乙酸乙酯中, 搅拌溶解, 过滤除去滤渣(滤渣为未反应完的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$), 滤液用旋转蒸发仪旋干, 得到产物二苯基丙二酮钙水合物, 制备过程的反应见图 1(a)。

2.3.2. 二苯基丙二酮钙的纯化

二苯基丙二酮钙可以通过重结晶的手段进一步纯化, 减少其中的杂质含量。甲苯是一种常见的有机溶剂, 其良好的稳定性决定了它是一种非常理想的非质子性溶剂, 其不含氧的结构可避免往体系中再次引入氧, 良好的溶解性和较高的沸点可保证二苯基丙二酮钙完全溶解, 符合我们对于重结晶溶剂的要求。

将二苯基丙二酮钙加入至 107℃的甲苯中加热搅拌, 待固体完全溶解后停止加热, 逐渐降温至室温,

有固体析出,得到杂质含量更低的二苯基丙二酮钙水合物,将所得产物放入 129℃的真空烘箱中加热干燥 4 h 脱去结晶水。

2.3.3. 无水氟化钙的制备与纯化

在 250 mL 的全氟烷氧基乙烯(PFA)烧瓶中,在室温下加入 40 mL 的氯苯,加热至 129℃,加入 22.5 mmol 的高纯氟氢化铵(含量 99.99%),再向其中加入 40 mL 热的二苯基丙二酮钙(10 mmol)的氯苯饱和溶液,129℃下加热搅拌 7 h 后过滤,用二氯甲烷洗涤,得到白色固体粗品,将产品放入真空蒸馏炉中 280℃加热 4 h 后得到目标产物高纯氟化钙,收率 96%,制备过程的反应见图 1(b)。

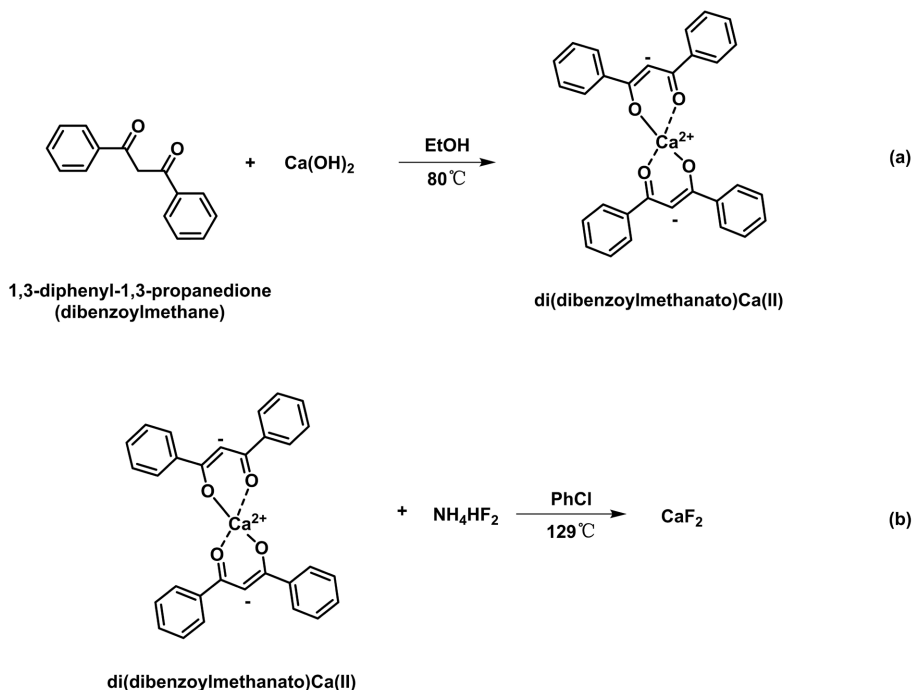


Figure 1. The reaction path of preparing high purity CaF_2

图 1. 制备高纯 CaF_2 的反应路径

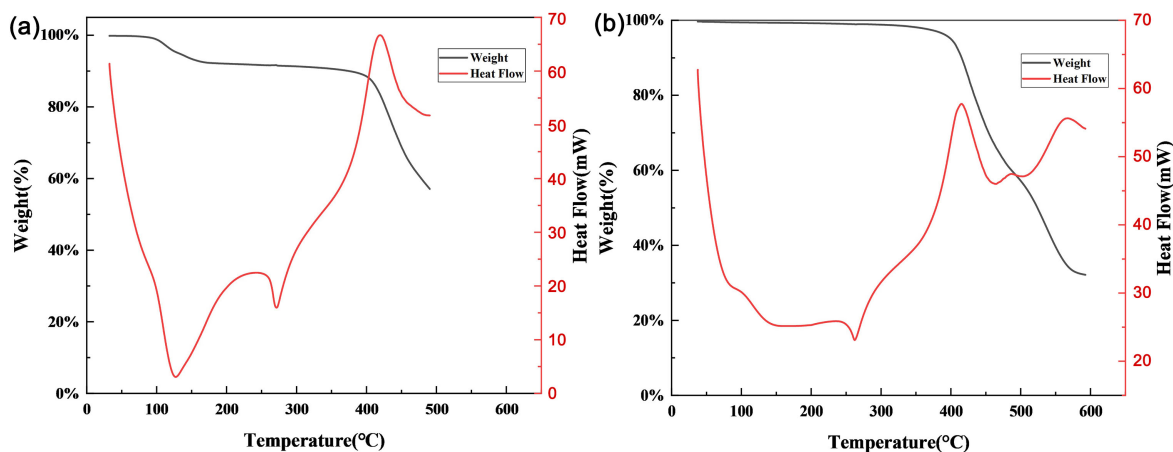


Figure 2. DSC-TGA curves of calcium diphenylpropanedione before (a) and after (b) decrystallizing water (Heating at a constant heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$)

图 2. 二苯基丙二酮钙分别在脱结晶水前(a)和脱结晶水后(b)的 DSC-TGA 曲线图(以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的恒定加热速率升温)

3. 结果和讨论

3.1. DSC-TGA 分析

分别对脱结晶水前以及脱结晶水后的二苯基丙二酮钙进行 DSC-TGA 分析, 得到的测试结果见图 2。由图 2(a)的热重曲线可见, 二苯基丙二酮钙在 129℃ 会脱去其中的结合水, 对应的差热分析在 129℃ 也有吸热峰。经真空条件下 140℃ 加热 4 h 后再次进行 DSC-TGA 测试分析发现, 二苯基丙二酮钙(图 2(b))在 129℃ 基本未发生质量变化, 吸热峰消失, 说明经过真空烘箱干燥后, 脱去了结晶水, 减少了后续反应由于结晶水的存在导致的产物中氧的引入, 进一步降低氧含量。

制备得到的氟化钙粗产物经 DSC-TGA 测试得到图 3(a), 发现氟化钙粗品随着温度的升高, 在 115℃、230℃ 处出现明显的失重峰和吸热峰, 随后质量便趋于恒定, 其中 115℃ 为氟化铵的消失峰, 在 230℃ 处为氟氢化铵的消失峰, 因为钙的低轨道能量更高, 更难以接受孤对电子, 所以难以与氨络合产生配合物, 故无该配合物的峰。图 3(b)为氟化钙粗产物在 280℃ 的真空蒸馏炉干燥 4 h 后测得的 DSC-TGA 图, 可见二苯基丙二酮钙在 129℃ 的吸热峰全部消失, 且未发生质量变化, 说明经过真空蒸馏炉加热到 280℃ 可以有效除去过量的氟氢化铵、副产物氟化铵和微量水分等杂质, 得到高纯无水的氟化钙。

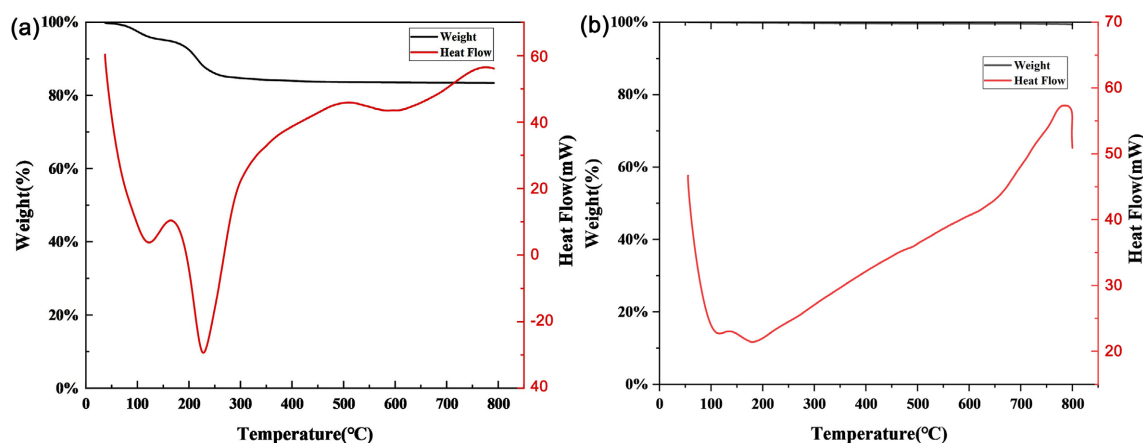


Figure 3. DSC-TGA curve of calcium fluoride before (a) and after (b) heating in vacuum at 280°C (Heating at a constant heating rate of 20°C/min)

图 3. 氟化钙分别在 280℃ 下真空加热前(a)与加热后(b)的 DSC-TGA 曲线图(以 20°C/min 的恒定加热速率升温)

3.2. XRD 分析

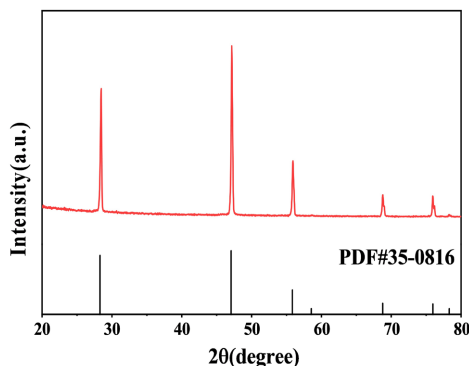


Figure 4. XRD image of crude calcium fluoride after heating at 230°C for 4 h

图 4. 氟化钙粗品在 280℃ 条件下加热 4 h 后得到的氟化钙 XRD 图

图 4 是在 280℃ 真空干燥后得到的高纯氟化钙的 XRD 图，各衍射峰均和标准卡片吻合(JCPDS card No. 35-0816)，没有其它杂峰，而且所得产物的峰形较为尖锐，说明产物具有很高的纯度且具有较高的结晶度。

3.3. TEM 分析

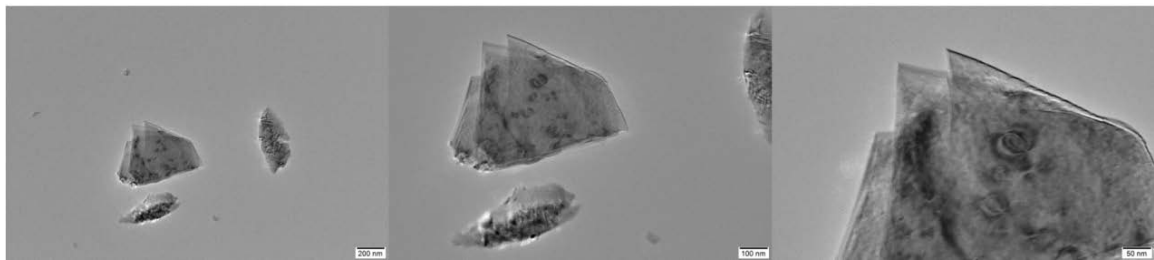


Figure 5. TEM image of calcium fluoride
图 5. 氟化钙的 TEM 电镜图

图 5 为制备得到的高纯氟化钙晶体的透射电镜图，可以看出所制备的氟化钙无特殊形貌，颗粒粒径较大，没有出现团聚现象。

3.4. ICP 分析

Table 1. The amount of impurities in the high-purity CaF_2 (“-” indicates that the detection limit of ICP is less than 1.0 ppm)
表 1. 高纯 CaF_2 中杂质的含量(“-”表示 ICP 的检测限低于 1.0 ppm)

Sample	Na	Li	K	Sr	Mg	Co	Ni	Cu	Zn	Mn	Al	Be	Cd	Pb	Cr
第一批次	6.6	-	7.3	-	21.8	-	-	-	3.1	-	16.0	-	-	-	-
第二批次	5.4	-	9.6	-	30.2	-	-	-	4.7	-	14.7	-	-	-	-
第三批次	7.2	-	4.5	-	24.6	-	-	-	5.3	-	17.2	-	-	-	-
第四批次	8.9	-	9.8	-	29.3	-	-	-	3.9	-	16.8	-	-	-	-
第五批次	6.2	-	9.1	-	20.4	-	-	-	6.6	-	18.1	-	-	-	-

制备氟化钙所使用的钙原料通常为碳酸钙、氢氧化钙等，由于其溶解性差等原因，杂质离子很难去除。本研究通过采用有机溶剂体系，经氢氧化钙转化制备二苯基丙二酮钙后，首先对二苯基丙二酮钙进行纯化，这是一种更加新颖的方式，从而实现了氟化钙的原料的纯化，从源头上解决了氟化钙中的一些顽固杂质难以去除的问题。表 1 为制备得到的五个批次的高纯氟化钙的 ICP 分析，从数据中可以看出，本方法所制备出的氟化盐纯度均 $\geq 99.99\%$ ，达到了高纯氟化钙晶体生长原料的要求。

3.5. 氧分析

由于氟化钙高温条件下易水解生成氧化钙等含氧化合物，微量氧的存在对其在尖端光学材料领域的使用性能影响很大。因此，晶体生长用的氟化钙原料对氧含量的指标要求非常严格(氧含量 ≤ 300 ppm)，对制备原材料、工艺、设备和环境控氧条件要求苛刻，这对高纯氟化钙原料制备是很大的挑战。我们分别用真空加热干燥脱去结晶水前与脱去结晶水后的二苯基丙二酮钙为原料进行氟化，测量制备得到的氟化钙的氧含量，结果如表 2 所示，多个批次的实验结果基本一致，氟化钙的氧含量由 3000 ppm 左右降低至 300 ppm 以下，含氧量大幅度降低。所以，在氟化前对原料盐进行脱水处理，可在很大程度上减少后续氟盐中的氧含量。

Table 2. Comparison of CaF₂ oxygen content prepared by different processes
表 2. 不同工艺多次制备得到的 CaF₂ 氧含量测试比较

样品名称	二苯基丙二酮钙未除结晶水进行氟化(ppm)	二苯基丙二酮钙除去结晶水再氟化(ppm)
CaF ₂ (第一批次)	3000	280
CaF ₂ (第二批次)	2800	300
CaF ₂ (第三批次)	3300	320
CaF ₂ (第四批次)	3100	280
CaF ₂ (第五批次)	2500	290
平均值	2940 ± 7.89%	294 ± 4.35%

注：第一~第五批次数据取前两位整数(四舍五入)。

4. 结论

本研究通过配合物转化法，采用二苯甲酰基甲烷这种对钙元素有着很好络合作用的 β -二酮，制备了高纯的二苯基丙二酮钙中间体。并首次利用钙络合物中间体与氟氢化铵的反应来制备氟化钙。由于采用有机体系制备二苯基丙二酮盐，避免了溶剂水的引入，甲苯的选择为后续通过重结晶对中间体盐进一步纯化提供了便利，真空干燥进一步除去了二苯基丙二酮盐的结晶水，使后续的氟化过程中全程无水，避免了氟氧化物的生成，为氟化钙中的敏感杂质去除提供了一种新的手段。氟化反应后得到的粗产物，经真空干燥，便可以得到纯度不低于 4N，低氧含量的氟化钙，既避免了干法制备需要 HF 气体和高温的苛刻条件，又解决了湿法制备的氧含量难以降低、颗粒细难以过滤的问题，为制备高纯无水低氧含量的氟化钙提供了新的方向与思路。

基金项目

甘肃省重点研发计划项目(批准号：23YFGA0044)；含氟功能膜材料国家重点实验室——山东省自然科学基金创新发展联合基金(ZR2022LFG005)。

参考文献

- [1] 王振亮, 鲁瑞君, 林天亮, 等. 浅谈世界萤石资源现状及萤石产业发展方向[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013(3): 3-5+8.
- [2] 周绿山, 唐涛, 钱跃, 等. 氟化钙制备的研究进展[J]. 当代化工, 2015, 44(9): 2254-2256.
- [3] Yi, G., Li, W., Song, J., Mei, B., Zhou, Z. and Su, L. (2019) Preparation and Characterizations of Pr³⁺: CaF₂ Transparent Ceramics with Different Doping Concentrations. *Ceramics International*, **45**, 3541-3546. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.012>
- [4] Wang, G., Peng, Q. and Li, Y. (2009) Upconversion Luminescence of Monodisperse CaF₂: Yb³⁺/Er³⁺ Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 14200-14201. <https://doi.org/10.1021/ja906732y>
- [5] Zhang, L., Guo, T., Ren, Y., Mackenzie, M.D., Kar, A.K. and Chen, F. (2018) Depressed Cladding Waveguides in Pr: CaF₂ Crystal Fabricated by Femtosecond Laser Inscription. *Laser Congress 2018 (ASSL)*, Boston, 4-8 November 2018, paper AM6A.8. <https://doi.org/10.1364/assl.2018.am6a.8>
- [6] Yakovlev, A.I., Snetkov, I.L. and Palashov, O.V. (2018) The Dependence of Optical Anisotropy Parameter on Dopant Concentration in Yb: CaF₂ and Tb: CaF₂ Crystals. *Optical Materials*, **77**, 127-131. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.01.027>
- [7] Wang, S., Jiang, D., Wu, Q., Pang, S., Wang, J., Qian, X., et al. (2019) Spectral Properties and Highly Efficient Continuous-Wave Laser Operation in Nd, Gd: CaF₂ Crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, **781**, 629-632. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.058>
- [8] Su, L.B., Wang, Q.G., Li, H.J., Brasse, G., Camy, P., Doualan, J.L., et al. (2013) Spectroscopic Properties and CW Laser

- Operation of Nd, Y-Codoped CaF_2 Single Crystals. *Laser Physics Letters*, **10**, Article 035804. <https://doi.org/10.1088/1612-2011/10/3/035804>
- [9] Rao, K.V. and Smakula, A. (1966) Dielectric Properties of Alkaline Earth Fluoride Single Crystals. *Journal of Applied Physics*, **37**, 319-323. <https://doi.org/10.1063/1.1707834>
- [10] 王静. 氟化物单晶的介电性能研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽大学, 2015.
- [11] 段安锋, 范翊, 罗劲松, 等. 坩埚下降法生长 CaF_2 单晶的研究[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(6): 1328-1331.
- [12] Mouhovski, J.T. (2007) Control of Oxygen Contamination during the Growth of Optical Calcium Fluoride and Calcium Strontium Fluoride Crystals. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **53**, 79-116. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.03.001>
- [13] 汪思, 梅炳初, 周卫兵, 等. 直接沉淀法制备 CaF_2 纳米粉体[J]. 西南科技大学学报, 2009, 24(4): 13-16.
- [14] 胡建华. 一种分析纯氟化钙制备方法[P]. 中国专利, CN101891231A. 2010-11-24.
- [15] Feldmann, C., Roming, M. and Trampert, K. (2006) Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale CaF_2 and CaF_2 : Ce, Tb. *Small*, **2**, 1248-1250. <https://doi.org/10.1002/sml.200600140>
- [16] 吕燕飞, 吴希俊, 吴大雄. 乙醇/水复合溶剂中纳米 CaF_2 的沉淀制备及表征[J]. 功能材料, 2006, 37(7): 1108-1109+1113.
- [17] 华瑞年, 雷炳富, 谢德民, 等. 微乳液法制备 CaF_2 纳米颗粒[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(10): 1756-1757.
- [18] Mortier, M., Bensalah, A., Dantelle, G., Patriarche, G. and Vivien, D. (2007) Rare-Earth Doped Oxyfluoride Glass-Ceramics and Fluoride Ceramics: Synthesis and Optical Properties. *Optical Materials*, **29**, 1263-1270. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.12.014>
- [19] Zhang, C., Li, C., Peng, C., Chai, R., Huang, S., Yang, D., *et al.* (2010) Facile and Controllable Synthesis of Monodisperse CaF_2 and CaF_2 : $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Hollow Spheres as Efficient Luminescent Materials and Smart Drug Carriers. *Chemistry—A European Journal*, **16**, 5672-5680. <https://doi.org/10.1002/chem.200903137>
- [20] Sun, L. and Chow, L.C. (2008) Preparation and Properties of Nano-Sized Calcium Fluoride for Dental Applications. *Dental Materials*, **24**, 111-116. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.03.003>
- [21] He, C., Guo, S., Huang, L. and Lei, A. (2010) Copper Catalyzed Arylation/C-C Bond Activation: An Approach toward A-Aryl Ketones. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 8273-8275. <https://doi.org/10.1021/ja1033777>
- [22] Barzegar, A. (2012) The Role of Electron-Transfer and H-Atom Donation on the Superb Antioxidant Activity and Free Radical Reaction of Curcumin. *Food Chemistry*, **135**, 1369-1376. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.05.070>
- [23] Yang, H., Chen, J., Wang, W., Cui, H., Liu, W. and Liu, Y. (2016) Extraction Mechanism of Rare Earths from Chloride Acidic Solution with Ammonium-Bifunctionalized Ionic Liquid Extractants. *Science China Chemistry*, **59**, 532-537. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-5585-0>
- [24] Hansen, P.E. (2021) Structural Studies of B-Diketones and Their Implications on Biological Effects. *Pharmaceuticals*, **14**, Article 1189. <https://doi.org/10.3390/ph14111189>