

二叔丁基二环己基-18-冠-6 的合成及其对锶的萃取

王 婧^{1,2,3}, 曹世权^{3,4}, 朱 杉^{1,2,3}, 颜玉芳^{1,2,3}, 晏敏皓^{1,3,*}

1. 西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010;
2. 西南科技大学 材料与化学学院, 四川 绵阳 621010; 3. 四川长晏科技有限公司, 四川 绵阳 621000;
4. 中国科学技术大学 核科学技术学院, 安徽 合肥 230026

摘要: ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28.9\text{ a}$) 是一种具有高释热性和强放射性的高毒性核素, 高放废液在进行处置之前必须准确测量放射性废液中 ^{90}Sr 的含量, 而将 ^{90}Sr 从放射性废液中分离出来是其准确测量的关键。本工作通过改变合成反应路径和优化合成反应参数, 解决了二叔丁基二环己基-18-冠-6 (DtBuCH18C6) 合成反应存在的加氢危险、纯化困难的问题, 实现了高纯度产品的合成; 而后采用溶剂萃取法, 以 DtBuCH18C6 为萃取剂, 分别研究稀释剂种类、萃取剂浓度、硝酸浓度、相比等条件对 Sr^{2+} 萃取性能的影响, 以此来确定 Sr^{2+} 选择性分离的最佳萃取条件, 建立一种有效的快速分离 Sr^{2+} 的方法, 为后续提取 ^{90}Sr 提供了一种可供选择的材料。

关键词: 高放废液; DtBuCH18C6; 合成; 萃取; ^{90}Sr

中图分类号: TL941.1; O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2024)02-0158-12

doi: 10.7538/hhx.2024.46.02.0158

Synthesis of Di-Tert-Butyldicyclohexyl-18-Crown-6 and Its Extraction of Strontium

WANG Jing^{1,2,3}, CAO Shi-quan^{3,4}, ZHU Shan^{1,2,3}, YAN Yu-fang^{1,2,3}, YAN Min-hao^{1,3,*}

1. State Key Laboratory of Environmentally Friendly Energy Materials,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
2. School of Materials and Chemical, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
3. Sichuan Changyan Technology Co., Ltd., Mianyang 621000, China;
4. School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract: ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28.9\text{ a}$) is a highly toxic nuclide with high heat release and strong exothermic properties, and the content of ^{90}Sr in radioactive waste must be accurately measured before disposal. The separation of ^{90}Sr from radioactive waste is the key to accurate measurement. By changing the synthesis reaction path and optimizing the synthesis reaction parameters, this work solves the problems of hydrogenation hazard and purification difficulties in the synthesis reaction of di-tert-butyldicyclohexyl-18-crown-6 (DtBuCH18C6), and achieves the synthesis of high purity products. Using DtBuCH18C6 as the extraction agent,

收稿日期: 2022-12-05; 修订日期: 2023-04-27

基金项目: 国家自然科学基金大科学装置联合基金项目(U1932117); 四川省科技厅重点研发项目(21ZDYF4034)

* 通信联系人: 晏敏皓

the solvent extraction method was used to study the effects of diluent type, extractant concentration, nitric acid concentration and organic to aqueous phase ratio on the strontium extraction performance, so as to determine the optimal extraction conditions for the selective separation of Sr^{2+} , and establish an effective and rapid separation method for Sr^{2+} , which laid a foundation for the future extraction of ^{90}Sr from the high-level waste liquid.

Key words: high-level waste liquid; DtBuCH18C6; synthesis; extraction; ^{90}Sr

随着国内外核科学技术水平的不断提升,核动力装置和反应堆的数量不断增加^[1],这些核动力装置及反应堆在运行过程中会产生大量放射性废液^[2]。 ^{90}Sr 是反应堆中 ^{235}U 和 ^{239}Pu 的核裂变产物之一,是一种半衰期长达 28.9 a、具有高释热性和强放射性的高毒性核素^[3-5],其在高放废液中所占的放射性份额较大,若将 ^{90}Sr 分离出来,可有助于把高放废液变为中低放废液^[6]。此外,分离出来的 ^{90}Sr 在衰变过程中所放射出的低能 β 射线,不仅在医疗领域中可作为 ^{90}Sr 敷贴器治疗病变组织,还能在航天领域中作为抗干扰性强和工作准确可靠的放射性同位素电池的热源^[7]。因此,若能通过有效手段将其从高放废液中分离出来,可产生较大的经济效益和社会效应^[8]。

国内外分离 Sr 的方法主要有化学沉淀法、离子交换法及溶剂萃取法。化学沉淀法^[9]是选择某种化学试剂与溶液中 Sr^{2+} 反应生成不溶或难溶于水的化合物,然后将其分离。但沉淀法存在诸多缺点,如产生的沉淀易堵塞管道造成二次污染、操作步骤繁杂且不利于连续处理、强放射性条件下固液分离困难等,目前已经很少使用^[10-11]。离子交换法^[12]是指有机或无机离子交换剂与液相的离子之间进行的一种可逆性化学反应。其中,有机离子交换树脂在高温或强辐射条件下易受到破坏而降低对金属离子吸附能力,不适用于工业分离^[13-14]。无机离子交换剂^[15]如沸石、不溶性多价磷酸盐等,虽具耐高温、抗辐射等优点,但有交换能力低、水力性能差等局限性,限制了其进一步发展^[16]。溶剂萃取法^[17-18]是利用物质在两相中溶解度的不同,借助萃取剂使被萃物从一液相转移到另一液相中的操作方法,具有操作简单、对设备和仪器要求低、适用于大量高放废液处理等特点,便于工业化的实现,现已被广泛应用于后处理流程中^[19]。

冠醚是一类具有环状结构的有机小分子,对碱金属和碱土金属阳离子具有良好的选择配位能

力,可广泛应用于溶剂萃取中^[20-21]。18 冠 6(18-crown-6, 18C6)及其衍生物的孔径大小与 Sr^{2+} 直径相匹配,相互作用时可形成稳定配合物,且自身具有良好的耐辐照性和水解稳定性,是目前从高放废液分离 ^{90}Sr 最有发展潜力的一类萃取剂^[22]。18C6 对 Sr^{2+} 的萃取选择性较好,但其疏水性很差,极易溶于水,不适合作为萃取剂使用。在环上嫁接烷基基团可合成疏水性较好的二环己烷-18-冠-6(dicyclohexyl 18-crown-6, DCH18C6)^[23-25],但在两相萃取时,仍有一部分 Sr 进入水相,影响萃取效率。为了提高其亲脂性,嫁接两个叔丁基,得到二叔丁基二环己基-18-冠-6(di-tert-butyl-dicyclohexano-18-crown-6, DtBuCH18C6)。改进后的冠醚具有高疏水性和较好亲脂性,可达到较高的 Sr 萃取效率,用于 SREX 流程和 CEEX-SREX 流程中做 Sr 萃取剂^[26]。

目前,关于 DtBuCH18C6 的合成主要路径为先成环再高压加氢^[27]。具体方法就是将溶于二氯甲烷的二苯并-18-冠-6(dibenzo-18-crown-6, DB18C6)加入到过量的多聚磷酸(PPA)介质中,再加入过量叔丁醇,在 60~70 °C 条件下反应足够长时间分离,然后在高压条件下加氢得到最终产物。但此方法的原料和产品多为易燃和可燃物质,高温高压的加氢条件十分危险,不利于放大生产。本研究从一种非加氢的方式出发,利用 3-叔丁基-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷和二乙二醇、二乙二醇双(对甲苯磺酸酯)为原料,通过改变合成反应原料和优化合成反应参数,拟解决 DtBuCH18C6 合成反应中存在的加氢危险、纯化困难的问题,以实现高纯度产品的合成。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二叔丁基二环己基-18-冠-6($\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{O}_6$, 纯度 $\geq 90\%$)、二乙二醇双(对甲苯磺酸酯)($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{S}_2$, 纯度 $\geq 98\%$)、二甲基亚砷($\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$, DMSO, 化学纯)、二苯并 18-冠-6($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$, 纯度 98%)、二环己烷-

18-冠-6($C_{20}H_{36}O_6$, 纯度 98%), 上海阿拉丁生化科技有限公司; 3-叔丁基-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷($C_{10}H_{18}O$, 纯度 $\geq 95\%$), 四川长晏科技有限公司; 正辛醇($C_8H_{18}O$, 分析纯)、正己烷(C_6H_{14} , 分析纯)、无水甲醇(CH_2OH , 分析纯)、无水硫酸镁($MgSO_4$, 分析纯)、乙醚($C_4H_{10}O$, 分析纯), 成都市科隆化学品有限公司; 仲辛醇($C_8H_{18}O$, 分析纯)、二乙二醇($C_4H_{10}O_3$, 化学纯), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 1,2-二氯乙烷($C_2H_4Cl_2$, 分析纯)、氯化钠($NaCl$, 分析纯), 成都市科龙化工试剂厂; 四氯化碳(CCl_4 , 分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 柠檬酸氢二铵($C_6H_{14}N_2O_7$, 分析纯), 广东光华科技股份有限公司; Sr、Na、K、Al、Cs 元素标准溶液, 国家有色金属及电子材料分析中心; 实验用水为实验室自制超纯水(电阻率 18.24 M Ω /cm, 四川优普超纯水仪)。

iCAP6500 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、XL200 型台式 pH 值测试仪、Scientific Nicolet iS20 型傅里叶红外光谱仪, 美国赛默飞世尔公司; 激光拉曼光谱仪, 英国雷尼绍公司; 1290-6545XT 型高分辨质谱仪, 美国安捷伦公司; Avance NEO 600MHz 型核磁共振波谱仪, 德国布鲁克公司; GC450 型气相色谱仪, 美国瓦里安公司; DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; SHZ-82A 型气浴恒温振荡器, 常州江南实验仪器厂。

1.2 DtBuCH18C6 的制备与合成

参考文献[28-30]中合成二环己基并-18-冠-6的方法(图1): 在 N_2 保护下, 将 5.06 g NaH 添加到 10.70 g 二乙二醇中, 在 80 $^{\circ}C$ 下加热反应混合物, 直到获得溶液。升温至 184 $^{\circ}C$, 滴加 30.85 g 的 3-叔丁基-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷并搅拌 3 h, 冷却至室温。加入适量 CH_2Cl_2 后, 用饱和 NaCl 溶液洗涤溶液, 用 $MgSO_4$ 真空干燥得产物(1)。

在 N_2 保护下, 将以上步骤中未纯化的 20.72 g 中间体化合物(1)的 DMSO 溶液加入到 18.20 g $w=60\%$ NaH 的 DMSO 悬浮液中, 搅拌 0.5 h 后, 加入 41.45 g 二乙二醇双(对甲苯磺酸酯), 在室温下搅拌 40 h 后用去离子水洗涤, 然后用乙醚萃取 3 次。合并的提取物用饱和 NaCl 洗涤、 $MgSO_4$ 干燥并真空蒸发, 用乙醚重结晶得到粗产物, 再用甲醇重结晶纯化得到白色粘稠状晶体(2) 7.57 g, 产率为 31.25%。

1.3 DtBuCH18C6 对 Sr^{2+} 的萃取

研究各种因素对萃取率影响, 可得出 DtBuCH18C6 在 HNO_3 介质中对 Sr^{2+} 的萃取规律, 从而获得最佳萃取条件, 为分离出高放废液中的 ^{90}Sr 提供理论基础和依据^[31]。萃取操作步骤为: 在一定温度下, 向带刻度的具塞磨口玻璃试管中, 加入预先配制好的一定浓度的 DtBuCH18C6 有机相和 Sr^{2+} 溶液, 用封口膜封住管口, 然后振荡一定时间, 静置分相, 分液后保留水相。水相中 Sr^{2+} 浓度用 ICP-OES 测量, 有机相中 Sr^{2+} 浓度用差减法得到, 并计算分配比 D 和萃取率 E , 计算公式如下:

$$D = \frac{\rho_{org}}{\rho_{aq}} = \frac{\rho_0 - \rho_{aq}}{\rho_{aq}} \quad (1)$$

$$E = \frac{\rho_{org} V_{org}}{\rho_{aq} V_{aq} + \rho_{org} V_{org}} \quad (2)$$

式中: D 为萃取平衡时的分配比; E 为萃取平衡时的萃取率, %; ρ_0 为水相中 Sr^{2+} 的初始质量浓度, mg/L; ρ_{org} 和 ρ_{aq} 分别为萃取平衡时有机相和水相中的 Sr^{2+} 质量浓度, mg/L; V_{org} 和 V_{aq} 分别为有机相和水相的体积, mL。

各种因素对萃取率影响实验步骤如下。

(1) 实验过程中固定水相中 Sr^{2+} 质量浓度为 10 mg/L、 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L, 有机相为 DtBuCH18C6-正辛醇, 考察萃取时间分别为 1、2、3、4、5、10、30 min 时对 Sr^{2+} 萃取的影响。

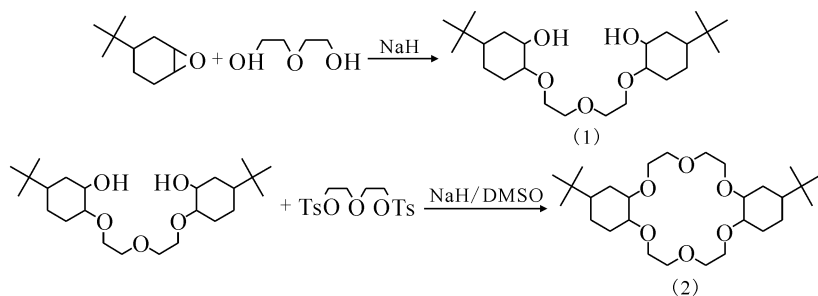


图1 DtBuCH18C6 的合成路线图

Fig. 1 Synthetic routes for DtBuCH18C6

(2) 实验过程中固定有机相为 DtBuCH18C6-正辛醇,用 1.0、3.0、5.0、7.0、9.0 mol/L 不含 Sr^{2+} 的 HNO_3 溶液对有机相进行预平衡后,分别考察相应浓度含 Sr^{2+} 的 HNO_3 溶液对 Sr^{2+} 萃取的影响。

(3) 以 DtBuCH18C6 作萃取剂对含 Sr^{2+} 溶液进行萃取,固定水相中 Sr^{2+} 质量浓度为 10 mg/L、 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L,分别考察正辛醇、仲辛醇、1,2-二氯乙烷、四氯化碳及正己烷作为稀释剂时对 Sr^{2+} 萃取的影响。

(4) 实验过程中固定有机相中稀释剂为正辛醇,水相中 Sr^{2+} 质量浓度为 10 mg/L、 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L,考察萃取剂 DtBuCH18C6-正辛醇浓度分别为 0.02、0.05、0.10、0.15、0.20 mol/L 时对 Sr^{2+} 萃取的影响。

(5) 实验过程中固定水相中 Sr^{2+} 质量浓度为 10 mg/L、 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L,有机相为 DtBuCH18C6-正辛醇,考察萃取温度分别为 25、35、45、55、65 $^{\circ}\text{C}$ 时对 Sr^{2+} 萃取的影响。

(6) 实验过程中固定水相中 Sr^{2+} 质量浓度为 10 mg/L、 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L,有机相为 0.10 mol/L 的 DtBuCH18C6-正辛醇,分别考察有机相与水相的体积比为 1/3、1/2、1/1、2/1、3/1 时对 Sr^{2+} 萃取的影响。

(7) 实验过程中固定水相中 Sr^{2+} 质量浓度为 50 mg/L、 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L,有机相为 0.10 mol/L 的 DtBuCH18C6-正辛醇,一次萃取后取水相测 Sr^{2+} 浓度,有机相再次重复上述操作,进行多次萃取,直至萃取后水相中的 Sr^{2+} 含量不再变化为止,计算各次进入有机相中 Sr 含量之和,即可得到此条件下 DtBuCH18C6-正辛醇的饱和萃取容量。

(8) 实验过程中固定水相中 Sr^{2+} 质量浓度为 10 mg/L、 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L,有机相为 0.10 mol/L 的 DtBuCH18C6-正辛醇,分别考察 Sr^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} 、 Cs^+ 存在时对 Sr^{2+} 萃取的影响。

(9) 实验过程中分别选择去离子水、0.1 mol/L HNO_3 、0.4 mol/L 柠檬酸氢二铵为反萃剂,对萃取平衡后的有机相按照相比(O/A)为 1/1 进行反萃实验,分别考察不同反萃剂对反萃效果的影响,以选出最佳反萃剂。在筛选出合适的反萃剂后,开展了 5 次萃取-反萃实验,以考察萃取剂的复用性能。

(10) 通过比较二苯并-18-冠-6、二环己烷-18-冠-6、二叔丁基二环己基-18-冠-6 对 Sr^{2+} 萃取性能,分析环己基、叔丁基对萃取性能的影响;通过比较研究萃取剂及 Sr^{2+} 浓度变化对萃取分配比的影响,定量推测萃取机理。

2 结果与讨论

2.1 DtBuCH18C6 的表征

2.1.1 核磁共振氢谱图(^1H NMR) 图 2 为 DtBuCH18C6 的一维核磁共振氢谱图。图 2 中的 DtBuCH18C6(1)、DtBuCH18C6(2) 分别为标准品及本工作合成样品的核磁共振氢谱图。其中,由于 1、2、4、5、18、19、21、22 号 C 上的 H 直接与 O 原子相连,且相隔一个化学键还有一个 O 原子与其相连,受到的去屏蔽效应最大,他们的化学位移在低场,化学位移数值较大,故化学位移为 3.54~3.95 ppm 的 16 个 H 归属于 1、2、4、5、18、19、21、22 号 C 上的 16 个 H;化学位移为 3.17~3.25 ppm 的 4 个 H 归属于 6、7、24、26 号 C 上的 4 个 H,他们与一个 O 原子相连,受到的去屏蔽效应次之;化学位移为 1.71~2.04 ppm 的 2 个 H 归属于 10、27 号 C 上的 2 个 H,因为这两个 C 属于叔碳,故化学位移值高于一般的烷基 H;0.89~1.55 ppm 的 12 个 H 归属于 8、9、11、25、26、29 号 C 上的 12 个 H;0.84~0.86 ppm 的 18 个 H 归属于 13、14、15、31、32、33 号 C 上的 18 个 H。从图 2 可以看出:标准品与合成样品的共振峰的化学位移一一对应,证明其为相同物质。

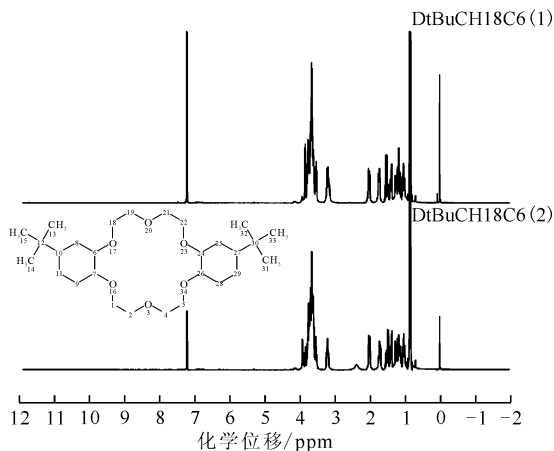


图 2 DtBuCH18C6 标准品(1)和合成样品(2)的 ^1H NMR 核磁共振氢谱图
Fig. 2 ^1H NMR hydrogen spectra of DtBuCH18C6 standard(1) and synthetic sample(2)

2.1.2 傅里叶红外光谱 (FTIR) 图 3 为 DtBuCH18C6 的傅里叶变换红外光谱图,图 3 中的 DtBuCH18C6(1)、DtBuCH18C6(2) 分别为标准品及本工作中合成样品的红外光谱图。其中, $2\,925$ 、 $2\,856\text{ cm}^{-1}$ 峰分别归属于甲基与亚甲基中 C—H 键反对称伸缩振动与对称伸缩振动峰; $1\,460$ 、 $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 峰为甲基与亚甲基中 C—H 键弯曲振动峰; $1\,243$ 、 $1\,178$ 、 $1\,082\text{ cm}^{-1}$ 峰为 C—O 键伸缩振动峰; 720 cm^{-1} 峰为长链烃基中 C—H 键面外摇摆振动峰; $1\,651\text{ cm}^{-1}$ 峰为 H—O—H 变形振动峰,这可能是冠醚吸收少量水所致;又由于本工作合成的样品(2)为油状固体,在红外检测前先用正辛醇进行了溶解,故波数为 $3\,374\text{ cm}^{-1}$ 宽峰为正辛醇中羟基(—OH)伸缩振动峰。从图 3 可以看出:标准品与合成样品的吸收峰能一一对应,证明其为相同物质。

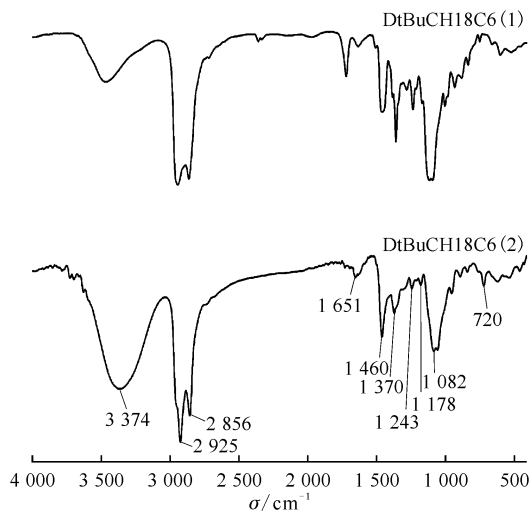


图 3 DtBuCH18C6 标准品(1)

和合成样品(2)的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of DtBuCH18C6 standard(1) and synthetic sample(2)

2.1.3 拉曼光谱(Raman) 图 4 为 DtBuCH18C6 的拉曼光谱图,图中 DtBuCH18C6(1)、DtBuCH18C6(2) 为标准品及本工作中合成样品的拉曼光谱图。在 DtBuCH18C6(2) 中,波数 973 cm^{-1} 的较弱峰为 C—O 键伸缩振动峰; $2\,413\text{ cm}^{-1}$ 峰为背景中 CO_2 吸收峰; $2\,929\text{ cm}^{-1}$ 峰为甲基或亚甲基中 C—H 键伸缩振动峰; $3\,076\text{ cm}^{-1}$ 峰为 C—H 键弯曲振动峰; $3\,593\text{ cm}^{-1}$ 峰为羟基(—OH)伸缩振动峰。从图 4 可以看出:标准品与合成样品的吸收峰能一一对应,证明其为相同物质。

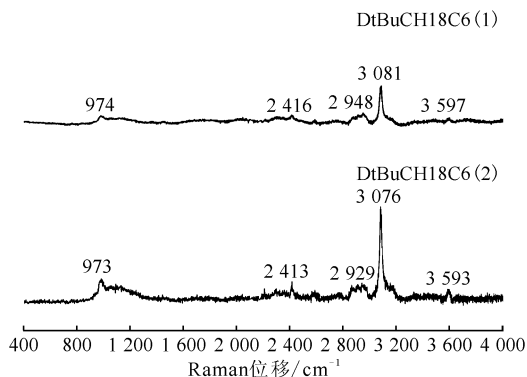


图 4 DtBuCH18C6 标准品(1)

和合成样品(2)的 Raman 谱图

Fig. 4 Raman spectra of DtBuCH18C6 standard(1) and synthetic sample(2)

2.1.4 高分辨率质谱(HR-MS) 图 5 为合成样品 DtBuCH18C6 的高分辨率质谱图,DtBuCH18C6 的化学式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{O}_6$,其加 Na 后的理论相对分子质量为 $507.366\,2$,而加 Na 后的实际相对分子质量为 $507.365\,7$,偏差为 $0.000\,5$;加 NH_4 后的理论相对分子质量为 $502.410\,8$,加 NH_4 后的实际相对分子质量为 $502.409\,8$,偏差为 $0.001\,0$;加 K 后的理论相对分子质量为 $523.340\,1$,加 K 后的实际相对分子质量为 $523.338\,7$,偏差为 $0.001\,4$ 。介于 508 到 510 之间的两个峰则表示的是含量较低的同位素峰。分析表明,该物质正是 DtBuCH18C6。

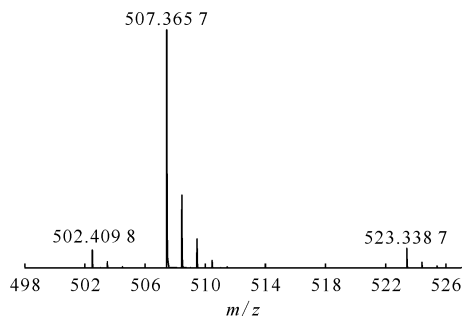


图 5 DtBuCH18C6 合成样品的高分辨质谱图

Fig. 5 HR-MS spectra of DtBuCH18C6 synthetic sample

2.1.5 气相色谱(GC) 图 6 为 DtBuCH18C6 的气相色谱图,其中 DtBuCH18C6(1)、DtBuCH18C6(2) 分别为标准品及本工作中合成样品的气相色谱曲线。图 6 中保留时间 t_R 为 $2.5\sim 3.3\text{ min}$ 的大宽峰,是由于样品为油状液体,使用正己烷将其溶解后进样所致;保留时间为 $4.6\sim 4.9\text{ min}$ 的峰,则

是样品的特征峰。由图 6 可以看出,合成的样品与标准品的保留时间相同,这表明合成得到的物质正是 DtBuCH18C6。

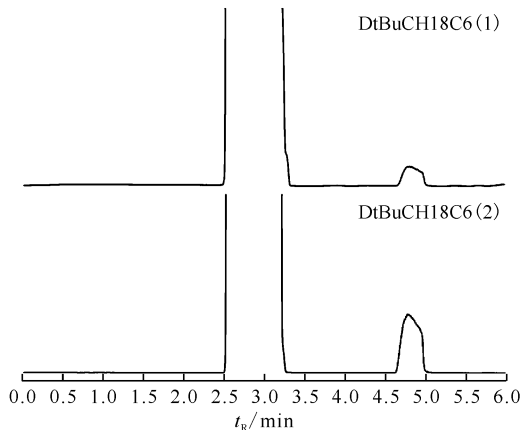
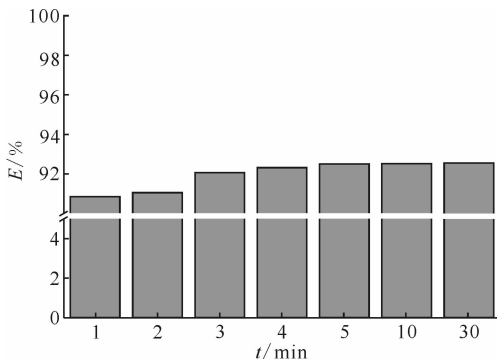


图 6 DtBuCH18C6 标准品(1)和合成样品(2)的气相色谱图
Fig. 6 GC pattern of DtBuCH18C6 standard(1) and synthetic sample(2)

2.2 萃取相关影响因素

2.2.1 萃取时间 萃取率是评价萃取剂实际应用的重要参数之一^[32]。本工作固定水相中 Sr^{2+} 初始质量浓度为 10 mg/L, HNO_3 浓度为 7.0 mol/L, 探究了萃取时间(t)分别为 1、2、3、4、5、10、30 min 时 DtBuCH18C6 对 Sr^{2+} 的萃取率, 结果示于图 7。从图 7 可以看出, 随着萃取时间的加长, Sr^{2+} 的萃取率 E 先缓慢增加, 到达 5 min 后 E 保持基本不变, 这表明 DtBuCH18C6 作为萃取剂时对 Sr^{2+} 的萃取在 5 min 已经达到平衡。在后续实验中, 为保证实验条件的一致性, 萃取时间统一选择 5 min。

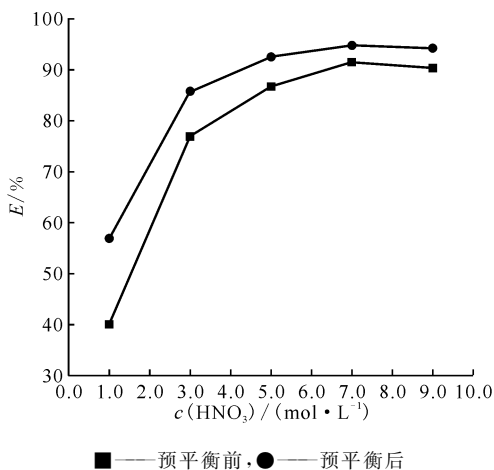


25 °C, $\rho_0=10\text{ mg/L}$, $c(\text{HNO}_3)=7.0\text{ mol/L}$, 有机相为 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇, O/A 比为 1/1

图 7 萃取时间对萃取 Sr^{2+} 的影响

Fig. 7 Effect of time on extraction of Sr^{2+}

2.2.2 HNO_3 浓度 杨永青等^[33]研究了不同酸介质中 DCH18C6 对 Sr^{2+} 的萃取, 发现在 HNO_3 介质中具有最好的萃取效果。实验过程中固定有机相为 0.10 mol/L 的 DtBuCH18C6-正辛醇, 用不含 Sr^{2+} 的 1.0、3.0、5.0、7.0、9.0 mol/L HNO_3 溶液对有机相进行预平衡后, 分别考察相应浓度含 Sr^{2+} 的 HNO_3 溶液对 Sr^{2+} 萃取的影响, 结果示于图 8。如图 8 所示, 冠醚萃取体系随着酸度的增加, 萃取率呈先升高后降低的趋势, 当水相中 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L 时, E 值最大。这种现象可以用 HNO_3 对 Sr^{2+} 萃取的盐析作用和排挤作用来解释。与一般盐析剂不被萃取不同, HNO_3 本身可以被 DtBuCH18C6-正辛醇体系萃取, 因此, 当 HNO_3 浓度较低时, HNO_3 提供的少量 NO_3^- 阴离子会产生同离子效应, 促进 DtBuCH18C6 对 Sr^{2+} 的萃取; 而 HNO_3 浓度较高时, 提供的大量 NO_3^- 阴离子会与 DtBuCH18C6 配位, 使得体系中自由 DtBuCH18C6 分子数减少, 而产生对 Sr^{2+} 的排挤作用, 因此 Sr^{2+} 的萃取率会随着 HNO_3 浓度的升高而下降。由于 HNO_3 可被 DtBuCH18C6-正辛醇体系萃取, 使得最终萃取平衡水相中的酸度低于水相初始酸度, 从而影响其萃取率, 本实验还尝试在萃取之前对 DtBuCH18C6-正辛醇体系进行酸度的预平衡。需要注意的是, 水相初始酸度不同时, 被萃入有机相中的酸度也不相同, 因此每次萃取实验前, 用 10 mL 0.1 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇对 20 mL 相应浓度的 HNO_3 进行萃取, 重



25 °C, $t=5\text{ min}$, $\rho_0=10\text{ mg/L}$, 有机相为 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇, O/A 比为 1/1

图 8 预平衡前和预平衡后 HNO_3 浓度对萃取 Sr^{2+} 的影响

Fig. 8 Effect of HNO_3 concentration on Sr^{2+} extraction before and after pre-equilibration

复两次后保留 5 mL 有机相对应浓度的 5 mL 含 Sr^{2+} HNO_3 溶液进行萃取,结果示于图 8。如图 8 所示,预平衡后的萃取率仍然呈现为先升高后降低的趋势,且 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L 时 E 值最大;相较于预平衡前,预平衡后的萃取率均有所改变,这可能是因为有机相未进行酸预平衡时,由于会有一部分酸被萃入有机相,使得最终萃取平衡水相中的酸度低于水相初始酸度,从而影响其萃取率。因此,萃取实验进行之前可以先用 7.0 mol/L 的 HNO_3 进行酸度预平衡,以避免不同初始水相酸度时被萃入有机相中的酸带来的误差。

2.2.3 稀释剂种类 稀释剂在萃取过程中扮演着减小萃取剂比重和黏度的作用,能够使两相的流动与分离更加有利,从而达到提升萃取率的目的^[34]。其性质的改变可能引起萃取剂行为的改变,从而引发萃取动力学以及萃取过程选择性的变化。因此,选用适当的有机溶剂作为稀释剂对于整个萃取过程十分重要。以 DtBuCH18C6 作为萃取剂,分别考察正辛醇、仲辛醇、1,2-二氯乙烷、四氯化碳及正己烷作为稀释剂时对 Sr^{2+} 的萃取情况,稀释剂影响结果列于表 1。由表 1 可知,在水相为 10 mg/L Sr^{2+} 、7.0 mol/L HNO_3 浓度下,在实验所选的这几种有机溶剂中,以正辛醇作稀释剂与 DtBuCH18C6 混合成有机相时无论是分配比还是萃取率均最好。

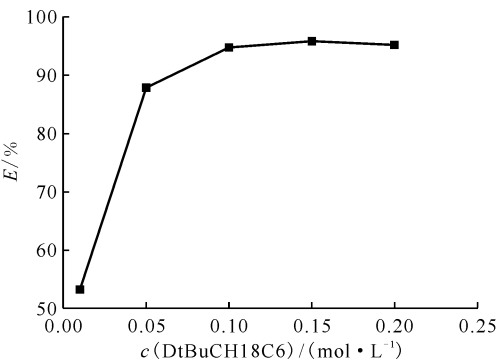
表 1 用不同有机溶剂作为稀释剂下 DtBuCH18C6 对 Sr^{2+} 萃取的影响
Table 1 Effect of different organic solvents as diluents of DtBuCH18C6 on extraction of Sr^{2+}

稀释剂	$c(\text{DtBuCH18C6})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	D	$E/\%$
正辛醇	0.10	18.05	94.75
仲辛醇	0.10	8.85	89.85
四氯化碳	0.10	2.91	74.42
1,2-二氯乙烷	0.10	3.59	78.20
正己烷	0.10	9.50	90.48

注:25 ℃, $t=5$ min, $\rho_0=10$ mg/L, $c(\text{HNO}_3)=7.0$ mol/L, O/A 比为 1/1

2.2.4 萃取剂浓度 固定有机相中稀释剂为正辛醇,水相中 Sr^{2+} 初始质量浓度为 10 mg/L、 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L,研究萃取剂 DtBuCH18C6

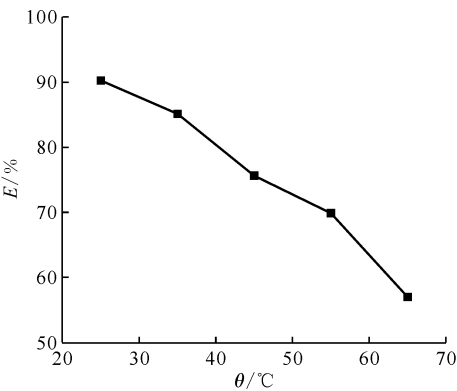
浓度分别为 0.02、0.05、0.10、0.15、0.20 mol/L 时对 Sr^{2+} 萃取率的影响,结果示于图 9。如图 9 所示, E 随 DtBuCH18C6 浓度的增大而增大,当其浓度高于 0.10 mol/L 时, Sr^{2+} 的萃取率变化很小,基本保持在 90% 以上。因此,结合萃取率、分配比,以及经济成本方面考虑, DtBuCH18C6 浓度为 0.10 mol/L 是较为合适的萃取条件。



25 ℃, $t=5$ min, $\rho_0=10$ mg/L, $c(\text{HNO}_3)=7.0$ mol/L, O/A 比为 1/1

图 9 萃取剂浓度对萃取 Sr^{2+} 的影响
Fig. 9 Effect of extraction agent concentration on extraction of Sr^{2+}

2.2.5 萃取温度 使用 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇为有机相,固定水相中 Sr^{2+} 初始质量浓度为 10 mg/L、 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L,分别考察温度为 25、35、45、55、65 ℃时 DtBuCH18C6-正辛醇对 Sr^{2+} 萃取的影响,实验结果示于图 10。如图 10 所示,随着温度的升高, Sr^{2+} 萃取率不断降

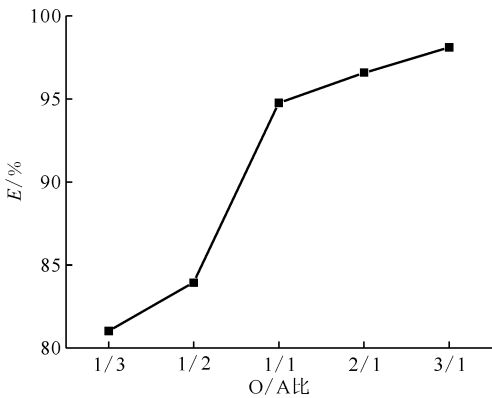


$t=5$ min, $\rho_0=10$ mg/L, $c(\text{HNO}_3)=7.0$ mol/L, 有机相为 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇, O/A 比为 1/1

图 10 萃取温度对萃取 Sr^{2+} 的影响
Fig. 10 Effect of temperature on extraction of Sr^{2+}

低,因此可知,DtBuCH18C6 萃取 Sr^{2+} 可能是放热反应。在后续实验中,为保证实验条件的一致性,当不考虑温度对萃取的影响时,萃取温度统一选择 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.6 相比(O/A 比) 固定水相中 Sr^{2+} 初始质量浓度为 10 mg/L、 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L、有机相为 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇,分别考察有机相与水相体积比(O/A 比)为 1/3、1/2、1/1、2/1、3/1 时对 Sr^{2+} 萃取的影响,结果示于图 11。从图 11可以看出:随着水相的增加,冠醚对 Sr^{2+} 的萃取率呈现出逐渐增大的趋势,当 O/A 比小于 1 时,冠醚对 Sr^{2+} 的萃取率均在 80% 以上;当 O/A 比大于 1 时,冠醚对 Sr^{2+} 的萃取率均在 95% 以上。但 O/A 比大于 1 时,表示目标化合物浓度被有机溶剂稀释了,后续可能需要对有机溶剂浓缩,增加了后续操作的困难,增加了检测时间与成本。因此,综合经济、环保及时间成本,O/A 比为 1 是最好的选择。



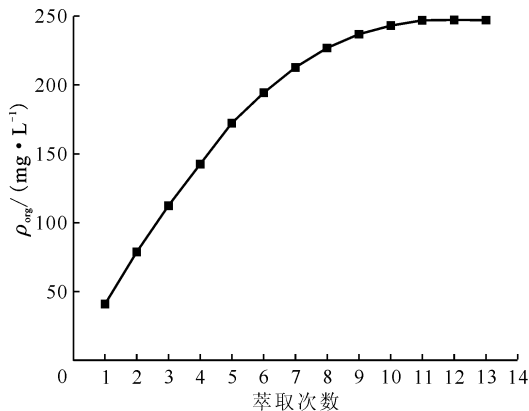
25 $^{\circ}\text{C}$, $t=5$ min, $\rho_0=10$ mg/L, $c(\text{HNO}_3)=7.0$ mol/L, 有机相为 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇

图 11 相比对萃取 Sr^{2+} 的影响

Fig. 11 Effect of phase ratio on extraction of Sr^{2+}

2.2.7 饱和萃取容量 饱和萃取容量即单位质量或单位体积萃取剂所能萃取物质的最大量。饱和萃取容量越大,萃取所需的萃取剂用量越小,同时,试剂损耗和成本均会相应降低。因此饱和萃取容量是衡量萃取剂性能的重要指标之一。实验过程中固定有机相为 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇,水相中 Sr^{2+} 初始质量浓度为 50 mg/L、 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L,一次萃取后取水相测 Sr^{2+} 浓度。有机相再次重复上述操作,对 Sr^{2+} 进行多次萃取,直至萃取后水相中的 Sr^{2+} 含量不再

变化为止,此时可认为有机相中的 Sr 含量达到最高值。计算各次进入有机相中的 Sr 含量之和,即可得到该萃取剂在此条件下的饱和萃取容量,萃取次数-有机相含 Sr 量曲线示于图 12。由图 12 可知,在第 11 次萃取后,有机相中的 Sr 含量几乎不发生变化,可以认为此时 DtBuCH18C6 对水相中 Sr^{2+} 的萃取已经达到饱和,饱和萃取容量为 247.52 mg/L。



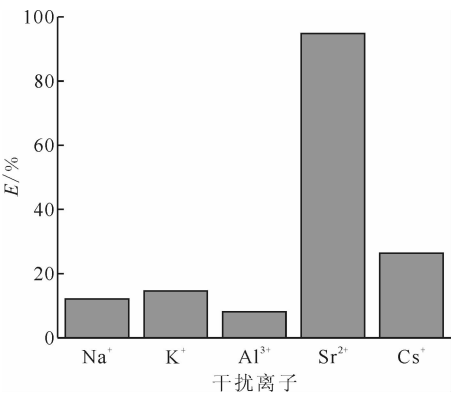
25 $^{\circ}\text{C}$, $t=5$ min, $\rho_0=50$ mg/L, $c(\text{HNO}_3)=7.0$ mol/L, 有机相为 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇, O/A 比为 1/1

图 12 DtBuCH18C6 的饱和萃取容量
Fig. 12 Saturated extraction capacity of DtBuCH18C6

2.2.8 选择性萃取 高放废液中所含各种离子的成分非常复杂,除了有主要放射性元素离子 Sr^{2+} 、 Cs^+ 以外,还会有大量的 Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} 及其他各种干扰离子存在。因此,本工作研究了在水相中几种干扰离子存在的条件下,该萃取体系对 Sr^{2+} 的萃取。实验过程中固定有机相为 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇,水相中 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L, Sr^{2+} 、 Cs^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} 质量浓度均为 50 mg/L,萃取结果示于图 13。由图 13 可知,DtBuCH18C6-正辛醇体系虽能对 Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} 、 Cs^+ 进行少量的萃取,但远远低于对 Sr^{2+} 的萃取。通过分析实验结果可得,在各种干扰离子的存在下,该萃取体系能对 Sr^{2+} 进行选择性萃取。

2.2.9 反萃 对于任何一个萃取过程,都有必要选择一种合适的反萃试剂将萃取在有机相中的金属离子有效地反萃出来。为筛选出合适的反萃剂,本实验分别选择去离子水、0.1 mol/L HNO_3 、0.4 mol/L 柠檬酸氢二铵为反萃剂,对萃取平衡后的有机相按照 O/A 比为 1/1 进行反萃实验,不

同反萃剂对反萃效果的影响列于表 2。由表 2 可以看出,从一次反萃效率来看,0.4 mol/L 柠檬酸氢二铵的反萃效率最高,达到了 69.24%。后续以柠檬酸氢二铵为反萃剂进行多次反萃实验,经检测,两次反萃后反萃液中 Sr^{2+} 总量与萃取后萃余液中 Sr^{2+} 减少量几乎完全相等,证明可采用 0.4 mol/L 柠檬酸氢二铵作为有效反萃剂,经两次反萃后可 100%反萃出有机相中的 Sr^{2+} 。萃取剂复用性能是衡量其经济性的重要指标,因此本工作在筛选出合适的反萃剂后,以 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇为有机相, HNO_3 浓度为 7.0 mol/L 的 10 mg/L Sr^{2+} 溶液为水相,开展了 5 次萃取-反萃实验,以考察萃取剂复用性能,结果示于图 14。由图 14 可知,在多次萃取中,DtBuCH18C6-正辛醇对 Sr^{2+} 的萃取均取得了较满意的结果,萃取率始终保持在 89%以上,证明多次重复使用的 DtBuCH18C6-正辛醇对 Sr^{2+} 的萃取性能衰减较小,是一种可以重复利用的优质萃取剂。



25 ℃, $t=5$ min, 金属离子质量浓度均为 50 mg/L, $c(\text{HNO}_3)=7.0$ mol/L, 有机相为 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇, O/A 比为 1/1

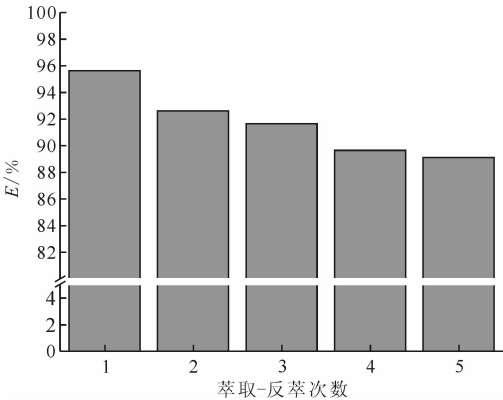
图 13 干扰离子溶液中 DtBuCH18C6 对各种金属离子的萃取

Fig. 13 Extraction of DtBuCH18C6 for various metal ions in interfering ionic solutions

表 2 不同反萃剂对 Sr^{2+} 的一级反萃效果
Table 2 Primary anti-extraction effect of different anti-extractors on Sr^{2+}

反萃剂	Sr^{2+} 反萃率/%
去离子水	22.19
0.1 mol/L HNO_3	20.98
0.4 mol/L 柠檬酸氢二铵	69.24

注:25 ℃, O/A 比为 1/1



25 ℃, $\rho_0=10$ mg/L, $c(\text{HNO}_3)=7.0$ mol/L, 萃取剂为 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇, 反萃剂为 0.4 mol/L 柠檬酸氢二铵, O/A 比为 1/1

图 14 DtBuCH18C6 的复用性能

Fig. 14 Multiplexing performance of DtBuCH18C6

2.3 萃取机理

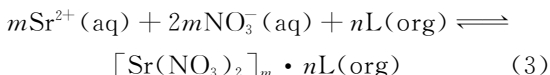
二叔丁基二环己基-18-冠-6 能高效萃取分离 Sr^{2+} ,除了因为 18-冠-6 自身对 Sr^{2+} 具有良好的选择配位能力外,在很大程度上是由于环己基、叔丁基提升了其性能^[23-26]。为了验证这种猜想,本工作进行了二苯并-18-冠-6 (DB18C6)、二环己烷-18-冠-6 (DCH18C6)、二叔丁基二环己基-18-冠-6 (DtBuCH18C6)对 Sr^{2+} 萃取性能的差异实验。实验过程中固定水相中 Sr^{2+} 初始质量浓度为 10 mg/L、 HNO_3 浓度为 7.0 mol/L,分别使用 0.10 mol/L 的 DB18C6、DCH18C6、DtBuCH18C6作有机相对 Sr^{2+} 进行萃取,实验结果列于表 3。分析表 3 数据可知:将苯环替换为疏水性较好的环己基后,萃取率有所提升,但两相萃取时仍有一部分 Sr^{2+} 会进入水相,影响萃取率;在二环己烷-18-冠-6 上嫁接叔丁基,得到的二叔丁基二环己基-18-冠-6 具有高疏水性和强亲脂性,极大地增强了对 Sr^{2+} 的萃取率。因此,可以判断环己基、叔丁基的存在的确是提升了二叔丁基二环己基-18-冠-6 萃取分离 Sr^{2+} 的性能。

表 3 不同萃取剂对 Sr^{2+} 萃取的影响
Table 3 Effect of different extractants on extraction of Sr^{2+}

萃取剂	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$E/\%$
二苯并-18-冠-6	0.10	1.74
二环己烷-18-冠-6	0.10	39.96
二叔丁基二环己基-18-冠-6	0.10	94.75

注:25 ℃, $t=5$ min, $\rho_0=10$ mg/L, $c(\text{HNO}_3)=7.0$ mol/L, O/A 比为 1/1

文献[33,35]对 18C6 及其衍生物萃取 Sr 的机理及萃合物组成进行了研究,发现在不同的实验条件下,萃合物的组成会有所差异。因此,本实验根据范芳丽等^[31]的方法研究 DtBuCH18C6 同 Sr^{2+} 萃合物的组成,在所选取的最佳实验条件下对 Sr^{2+} 的萃取机理进行了研究。用以下萃取反应来表示冠醚 DtBuCH18C6 (L) 萃取水相中的 Sr^{2+} :



式中:aq 和 org 分别代表水相和有机相, m 表示萃合物中 Sr^{2+} 的个数, n 表示参与萃取过程中萃取剂 DtBuCH18C6 的分子数。

相应的萃取反应平衡常数(K_{ex})可以表示为:

$$K_{\text{ex}} = \frac{c_{\text{org}}([\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]_m \cdot n\text{L})}{c_{\text{aq}}^{2m}(\text{NO}_3^-) \cdot c_{\text{aq}}^m(\text{Sr}^{2+}) \cdot c_{\text{org}}^n(\text{L})} \quad (4)$$

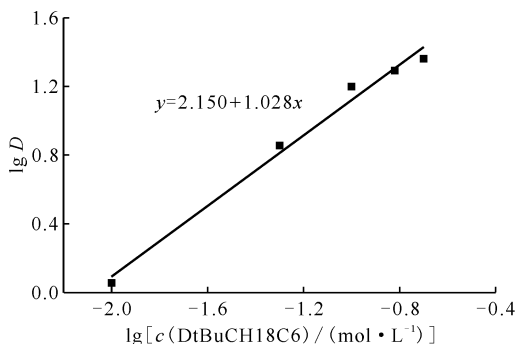
分配比 D 可用式(5)来表示:

$$D = \frac{c_{\text{org}}(\text{Sr})}{c_{\text{aq}}(\text{Sr})} = \frac{c_{\text{org}}([\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]_m \cdot n\text{L})}{c_{\text{aq}}(\text{Sr}^{2+})} = K_{\text{ex}} \cdot c_{\text{aq}}^{2m}(\text{NO}_3^-) \cdot c_{\text{aq}}^{m-1}(\text{Sr}^{2+}) \cdot c_{\text{org}}^n(\text{L}) \quad (5)$$

式(5)的对数形式则为:

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + 2m\lg c_{\text{aq}}(\text{NO}_3^-) + (m-1)\lg c_{\text{aq}}(\text{Sr}^{2+}) + n\lg c_{\text{org}}(\text{L}) \quad (6)$$

在一定温度下,萃取过程中的平衡常数 K_{ex} 恒定不变。因此,固定其他条件不变,当改变萃取剂 DtBuCH18C6 浓度时,可以得到 n ;当改变水相中金属离子 Sr^{2+} 的浓度,可以由斜率法求得 m ,进而推断出萃合物的分子式。图 15 是以 $\lg D$ 对 $\lg c(\text{DtBuCH18C6})$ 作图,可看出随着萃取剂浓度的增加, Sr^{2+} 的萃取分配比也在增加,直线斜率



25 °C, $t=5$ min, $\rho_0=10$ mg/L, $c(\text{HNO}_3)=7.0$ mol/L,

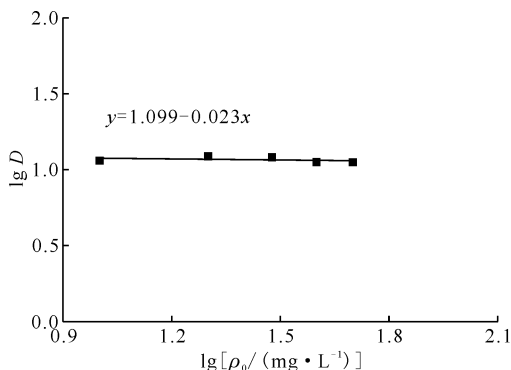
有机相为 DtBuCH18C6-正辛醇, O/A 比为 1/1

图 15 萃取剂浓度变化对 Sr^{2+} 萃取分配比的影响

Fig. 15 Effect of extractant concentration on distribution ratio of extraction of Sr^{2+}

为 0.953 5, 因此, 可以认为, 在 DtBuCH18C6 萃取 Sr^{2+} 的过程中, 有 1 个 DtBuCH18C6 分子参与了萃取反应, 对于式(3), $n=1$ 。

图 16 为水相中 Sr^{2+} 浓度变化对分配比的影响。由图 16 可知, 当有机相中萃取剂的浓度固定, 水相中 Sr^{2+} 初始质量浓度为 10~50 mg/L 时, 水相中初始 Sr^{2+} 浓度的变化对 Sr^{2+} 的萃取分配比没有影响, 直线斜率均近似为零, 即 $m-1=0$, $m=1$ 。因此在 DtBuCH18C6 萃取 Sr^{2+} 的过程中, 当金属离子浓度较低时, 1 个萃合物分子中 Sr^{2+} 个数为 1。



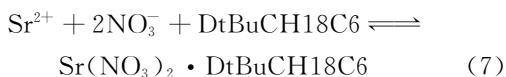
25 °C, $t=5$ min, $c(\text{HNO}_3)=7.0$ mol/L,

有机相为 0.10 mol/L DtBuCH18C6-正辛醇, O/A 比为 1/1

图 16 Sr^{2+} 浓度变化对分配比的影响

Fig. 16 Effect of ion concentration change on distribution ratio

根据实验结果, 可推断出该萃取平衡式为:



综合以上对 DtBuCH18C6 萃取机理的定量分析可得, 在实验所取 DtBuCH18C6 的浓度范围内, 萃合物的组成为 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DtBuCH18C6}$, 这与 Dietz 和 Jensen^[35] 根据扩展 X 射线吸收谱精细结构(EXAFS)数据计算出的 SR 树脂上的 Sr/NO_3^- /冠醚配合物结构一致。

3 结论

(1) 实验研究发现, 通过改变合成反应路径和优化合成反应参数(反应原料种类和用量、催化剂用量), 解决了二叔丁基二环己基-18-冠-6 合成反应存在的加氢危险、纯化困难的问题, 实现了高纯度产品的合成。

(2) 将 DtBuCH18C6 作为萃取剂对 Sr^{2+} 进行萃取时, 正辛醇作稀释剂时的萃取效率最好, 但

萃取体系会对 HNO_3 进行萃取,所以在每次萃取前用 HNO_3 进行预平衡可避免不同初始水相酸度时被萃入有机相中的酸带来的误差,其萃取率与萃取剂浓度、温度及相比有关。

(3) DtBuCH18C6 萃取 Sr^{2+} 所需的平衡时间较短,能对 Sr^{2+} 进行选择分离,多次重复使用后仍能保持高效率。

(4) 通过此实验,获得了一种有效的快速分离 Sr^{2+} 的方法,为后续准确从高放废液中提取 ^{90}Sr 奠定了基础。

参考文献:

- [1] 刘海军,陈晓丽. 国内外乏燃料后处理技术研究现状[J]. 节能技术, 2021, 39(4): 358-362.
- [2] 张蔚华,张一民,郭海峰,等. 运行核电厂放射性固体废物管理实践与探讨[J]. 核安全, 2022, 21(1): 19-25.
- [3] Zhang A, Xiao C, Kuraoka E, et al. Molecular modification of a novel macroporous silica-based impregnated polymeric composite by tri-*n*-butyl phosphate and its application in the adsorption for some metals contained in a typical simulated HLLW[J]. J Hazard Mater, 2007, 147(1-2): 601-609.
- [4] Brun S, Bessac S, Uridat D, et al. Rapid method for the determination of radiostrontium in milk[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2002, 253(2): 191-197.
- [5] Chen F, Yan L, Xiong Q, et al. Radioactivity of strontium-90 in soil samples along the Hai River in Tianjin, China[J]. Water Air Soil Pollut, 2022, 233(7): 284.
- [6] 高晓雷,郭探,张慧芳,等. 吸附法分离提取铯的研究进展[J]. 中国矿业, 2011, 20(12): 103-107.
- [7] Fukushima S, Inoue T, Inoue T, et al. Postoperative irradiation of pterygium with ^{90}Sr eye applicator[J]. Int J Radiat Oncol, 1999, 43(3): 597-600.
- [8] Zhang A, Xiao C, Liu Y, et al. Preparation of macroporous silica-based crown ether materials for strontium separation[J]. J Porous Mater, 2010, 17(2): 153-161.
- [9] Osmanlioglu A E. Decontamination of radioactive wastewater by two-staged chemical precipitation[J]. Nucl Eng Technol, 2018, 50(6): 886-889.
- [10] 马健伟,任淑鹏,初阳,等. 化学沉淀法处理重金属废水的研究进展[J]. 化学工程师, 2018, 32(8): 57-59, 41.
- [11] Palamarchuk M S, Tokar E A, Tutov M V, et al. Deactivation of spent ion-exchange resins contaminated by cesium and cobalt radionuclides[J]. Èkol Prom Ross, 2019, 23(4): 20-24.
- [12] Faiz Z, Fakhi S, Bouih A, et al. Leaching study of cesium from spent ion-exchange resins and Portland cement package[J]. Int J Environ Sci Technol, 2017, 14(5): 1019-1026.
- [13] Nguyen D M, Moody W A, Williamson J A. A simple method to screen for radiostrontium in water by ion exchange chromatography[J]. Health Phys, 2019, 116(6): 771-775.
- [14] 李维,肖雅婷,黄秋香,等. 阳离子交换树脂应用研究进展[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(9): 30-36.
- [15] İnan S. Inorganic ion exchangers for strontium removal from radioactive waste: a review[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2022, 331(3): 1137-1154.
- [16] Sun C, Zhang F, Wang X, et al. Facile preparation of ammonium molybdophosphate/Al-MCM-41 composite material from natural clay and its use in cesium ion adsorption[J]. Eur J Inorg Chem, 2015, 2015(12): 2125-2131.
- [17] Houzar J, Čubová K, Semelová M, et al. Solvent extraction of radiostrontium into ionic liquids using crown ethers[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2023, 332(5): 1515-1519.
- [18] Reddy P J, Pulhani V, Dhole S D, et al. Development of rapid solvent extraction based radioanalytical technique for estimation of ^{90}Sr in the presence of natural and anthropogenic radionuclides[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2017, 314(1): 359-370.
- [19] Atanassova M. Solvent extraction chemistry in ionic liquids: an overview of f-ions[J]. J Mol Liq, 2021, 343: 117530.
- [20] Wang J, Zhuang S. Cesium separation from radioactive waste by extraction and adsorption based on crown ethers and calixarenes[J]. Nucl Eng Technol, 2020, 52(2): 328-336.
- [21] Kafashi S, Yafthian M R, Zamani A A. Binding ability of crown ethers towards $\text{Pb}(\text{II})$ ions in binary water/organic solvents using solvent extraction method[J]. J Solut Chem, 2015, 44(9): 1798-1811.
- [22] Sinharoy P, Khan P N, Nair D, et al. Separation of americium(III) and strontium(II) using TEHDGA and 18-crown-6[J]. Radiochim Acta, 2017, 105(4): 265-273.
- [23] Demin S V, Zhilov V I, Tsivadze A Y, et al. Extraction of rare-earth elements by alkylated dibenzo-18-crown-6 and dicyclohexano-18-crown-6 from acid solutions[J]. Russ J Inorg Chem, 2006,

- 51(10): 1678-1681.
- [24] 何龙海,翁锡,杨大助,等. 冠醚萃取法从高放废液中去除锶Ⅲ: 二环己基-18-冠-6-辛醇-[2]对锶的萃取[J]. 核化学与放射化学, 1994, 16(1): 18-22.
- [25] 汤嘉,翁汉钦,何辉,等. 乏燃料后处理中的辐射化学问题 I: 萃取剂的辐射稳定性[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(1): 115-132.
- [26] 张华明,李兴亮,杨玉山,等. 裂变放射性核素⁹⁰Sr、¹³⁷Cs分离的研究进展[J]. 同位素, 2009, 22(4): 237-246.
- [27] Suryawanshi Y R, Chakraborty M, Jauhari S, et al. Selective hydrogenation of 4', 4'' (5'')-di-tert-butyl-dibenzo-18-crown-6 ether over Rh/ γ -Al₂O₃ nanocatalyst[J]. Int J Chem React Eng, 2017, 15(1): 20150204.
- [28] Yamato K, Bartsch R A, Dietz M L, et al. Improved stereospecific synthesis of the *trans*-isomers of dicyclohexano-18-crown-6 and the solid-state structure of the *trans-syn-trans*-isomer[J]. Tetrahedron Lett, 2002, 43(12): 2153-2156.
- [29] Burden I J, Coxon A C, Stoddart J F, et al. The *trans*, *anti*, *trans*- and *trans*, *syn*, *trans*-isomers of dicyclohexyl-18-crown-6 and their complexes[J]. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 1977(3): 220-226.
- [30] Huber V J, Dietz M L. Improved conditions for the addition of alkoxides to di(ethylene glycol) di-*p*-tosylate: application to the stereospecific synthesis of the *trans*-isomers of dicyclohexano-18-crown-6[J]. Tetrahedron Lett, 2001, 42(16): 2945-2948.
- [31] 范芳丽,范富有,白静,等. 硝酸介质中二环己基-18-冠-6 对锶的萃取[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(4): 235-240.
- [32] Chen S, Gao D, Yu X, et al. Thermokinetics of lithium extraction with the novel extraction systems (triisobutyl phosphate + ionic liquid + kerosene) [J]. J Chem Thermodyn, 2018, 123: 79-85.
- [33] 杨永青,万俊生,马燕,等. 二环己基-18-冠-6 对锶的萃取[J]. 核化学与放射化学, 2007, 29(4): 204-209.
- [34] Laki S, Shamsabadi A A, Kargari A. Comparative solvent extraction study of silver(I) by MEHPA and Cyanex 302 as acidic extractants in a new industrial diluent(MIPS)[J]. Hydrometallurgy, 2016, 160: 38-46.
- [35] Dietz M L, Jensen M P. EXAFS investigations of strontium complexation by a polymer-supported crown ether[J]. Talanta, 2004, 62(1): 109-113.