

文章编号:0253-9950(2012)03-0142-06

# 用于锕系元素提取分离的萃取剂——TiAP

蒋德祥, 何 辉, 朱文彬, 李峰峰, 唐洪彬

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:**对磷酸三异戊酯(TiAP)和磷酸三丁酯(TBP)萃取体系的物理性质、萃取能力、耐辐照等方面进行了比较,结果表明,TiAP作为萃取剂在物理性质、萃取Pu(IV)和Np(IV)的能力以及辐照稳定性等方面明显好于TBP。提出TiAP是一种很好的并有可能用于锕系元素提取分离的萃取剂。

**关键词:**TiAP;萃取剂;分配比;辐解

**中图分类号:**O645.16 **文献标志码:**A

## TiAP: An Extractant for Extraction and Separation Actinide Elements

JIANG De-xiang, HE Hui, ZHU Wen-bin, LI Feng-feng, TANG Hong-bin

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

**Abstract:** Tri-isoamyl phosphate(TiAP or TAP) with tri-butyl phosphate(TBP) in physical characters, extraction ability and radiation-resist stability were compared. The results show that TiAP is a better extractant than TBP in physical properties, ability of extraction of Np(IV) and Pu(IV), and radiation-resist stability. It shows that radiation stability of TiAP is adequate for most of the process application, ability of extraction of Np(IV), Pu(IV), U(VI) and Np(VI) is good, and the extraction of fission product contaminants such as Zr, Nb, Ru, Cs is almost negligible even at very high nitric acid concentrations in the aqueous phase. TiAP may be an alternative extractant to TBP for extraction and separation of actinide elements, which is especially suitable for systems containing high-level radioactivity and/or high concentration plutonium. It is worthy of further exploration.

**Key words:** tri-isoamyl phosphate(TiAP); extractant; distribution ratio; radiolysis

从1945年磷酸三丁酯(TBP)首次用作锕系元素的萃取剂以来,已广泛用于核燃料化学工艺和稀有元素的水法冶金。TBP作为一种良好的萃取剂,已在核燃料元件后处理中被广泛使用。但TBP在后处理中的应用存在一些缺点,主要表现在TBP使用过程中会发生化学和辐照降解,产生一系列的降解产物<sup>[1]</sup>,从而造成以下不良后果:(1)影响了萃取

剂的重复利用,造成大量萃取剂的浪费;(2)降解产物会造成重金属的“保留”;(3)辐解产物与料液作用产生界面污物甚至乳化结块,致使萃取工艺不能正常进行;(4)有些裂变产物的放射性较强、产率大、半衰期也长。在这种情况下,即使延长核燃料冷却时间,对萃取体系的辐射损害亦相当严重<sup>[2]</sup>,同时也降低了去污效率,使锕系元素的反萃不完全,造成损

收稿日期:2011-09-14;修订日期:2011-11-21

作者简介:蒋德祥(1978—),男,江苏盱眙人,助理研究员,放射化学专业

\*通信联系人:何 辉(1972—),男,陕西咸阳人,博士,研究员

失。降解产物与高价金属离子在萃取过程中可形成难溶的络合物,易出现三相,且析出沉淀物,影响体系运行。另外 TBP 在水相中的溶解度较大,与 TBP 接触的工艺溶液中每升溶有几百毫克 TBP。

因此研究开发具有良好耐辐照性能的新型萃取剂非常必要。从 20 世纪 80 年代起,磷酸三异戊酯(TiAP 或 TAP)开始受到重视<sup>[3]</sup>。TiAP 的结构与 TBP 相似,但 TiAP 具有更好的物理化学性质及辐照稳定性。本工作拟比较 TiAP 与 TBP 的物理性质、萃取性能及  $\gamma$  辐解稳定性,从而确定 TiAP 是否可在铀系元素提取流程中代替 TBP。

## 1 物理性质的比较

TiAP 与 TBP 萃取剂的基本物理性质相

表 1 TiAP 与 TBP 萃取剂基本物理性质的比较

Table 1 Comparison of physical properties of TiAP with those of TBP

萃取剂 (Extractant)	$M_r$	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	闪点 (Flash point)/ °C	沸点 (Boiling point)/ °C	折射率 (Refractive index) $n_{20}^{25}$	在水中溶解度 (Solubility in water)/ ( $g \cdot L^{-1}$ )
TBP	266.3	0.973	150	161 <sup>1)</sup>	1.422 5	0.39
TiAP	308	0.952	165	143~146 <sup>2)</sup>	1.427 5	0.02

注(Notes): 1)  $p=2.0$  kPa;

2)  $p=9.5 \times 10^2$  Pa

## 2 萃取能力的比较

### 2.1 萃取容量

在萃取铀系元素过程中,在一定的工艺条件下,当有机相中铀系元素浓度超过一定值以后,开始形成较重的第二有机相,即第三相。第三相的生成不仅影响萃取设备的正常运行,且当萃取铀时,因第三相中铀浓度过高,可能带来核临界危险。所以,萃取容量是衡量萃取剂优劣的标准之一。于恩江等<sup>[6]</sup>研究了 30% TBP/煤油中 Pu(IV)最大负载。其中  $c_{\max}$ (Pu)表示在不生成三相的情况下有机相中铀最大浓度。指出以 30% TBP/煤油作萃取剂时,在酸度相同时温度升高  $c_{\max}$ (Pu)也随之增大即不利于三相生成。在 26 °C、起始水相  $c_0$ (HNO<sub>3</sub>)=3.65 mol/L,  $c_{\max}$ (Pu)=0.182 mol/L=43.5 g/L; 在 30 °C、 $c_0$ (HNO<sub>3</sub>)=3.40 mol/L,  $c_{\max}$ (Pu)=0.272 mol/L=65.0 g/L。程琦福等<sup>[7]</sup>研究表明,在 30 °C、 $c_0$ (HNO<sub>3</sub>)=3.5 mol/L, 30% TiAP/OK 有机相中 Pu 质量浓度达到 77 g/L 时未出现三相。显然,30% TiAP/煤油体系中铀的最大浓度高于 30% TBP/煤油体

系。焦荣洲等<sup>[8]</sup>也以 Th 代替 Pu 研究了 TiAP 的萃取容量,结果列于表 2。由表 2 可知,TiAP 萃取 Th 的容量大,不易形成三相,且 TiAP 萃取 Pu(IV)和 Th(IV)具有类似性,因此 TiAP 萃取铀的萃取容量大于 TBP, TiAP 适用于 Pu 纯化循环近<sup>[3-4]</sup>。TiAP 在常温条件下为淡黄色透明液体,与煤油有良好的互溶性,稀释后的溶液为无色<sup>[5]</sup>。表 1 列出了 TiAP 和 TBP 的一些物理性质。由表 1 可知,TiAP 的密度小于 TBP, TiAP 密度与水的密度相差更大,这表明用 TiAP 作萃取剂从水溶液中萃取物质时,更利于两相分离。而由文献[1]可知,TBP 在水中的溶解度较大。如含有较多 TBP 的水相溶液放置较长时间或送去蒸发,TBP 会降解,产生的 DBP 会使铀或裂变产物发生沉淀;含 TBP 的硝酸铀酰溶液,在脱硝过程中会发生爆炸,因此在蒸发铀和钍的成品之前,需先用汽提或稀释剂洗涤除去溶解的 TBP。而 TiAP 在水中的溶解度只有 TBP 在水中溶解度的 1/19.5,可大大改善 TBP 的不足之处。

系。焦荣洲等<sup>[8]</sup>也以 Th 代替 Pu 研究了 TiAP 的萃取容量,结果列于表 2。由表 2 可知,TiAP 萃取 Th 的容量大,不易形成三相,且 TiAP 萃取 Pu(IV)和 Th(IV)具有类似性,因此 TiAP 萃取铀的萃取容量大于 TBP, TiAP 适用于 Pu 纯化循环

表 2 TiAP 与 TBP 萃取 Th 的容量比较<sup>[8]</sup>

Table 2 Comparison of Th extraction capacity of TiAP with that of TBP<sup>[8]</sup>

萃取剂 (Extractant)	$c/$ ( $mol \cdot L^{-1}$ )	$c_{a,0}$ (HNO <sub>3</sub> )/ ( $mol \cdot L^{-1}$ )	$\rho(Th)/(g \cdot L^{-1})$		$D$
			有机相 (Organic phase)	水相 (Aqueous phase)	
TBP	1.09	4.75	36 <sup>1)</sup>	49	三相 (Second organic phase)
TiAP	1.09	4.75	41.9	74	0.57

注:1) 加入 1.09 mol/L TBP(与 4.75 mol/L 的硝酸平衡后),使第二有机相刚好消除时有机相中的 Th 浓度(Measuring concentration of Th in organic phase, after we added 1.09 mol/L TBP(equilibrium with 4.75 mol/L HNO<sub>3</sub>) into organic phase at the point of elimination of the second organic phase)

和处理含 Pu 量高的溶液,可避免因三相所引起的 Pu 的局部临界。并且俄罗斯已研究将 TiAP 应用于快堆乏燃料元件的后处理(因快堆乏燃料元件中钷浓度较高)<sup>[9]</sup>。Hasan 等<sup>[10]</sup>通过对 TBP、TiAP、磷酸三己酯 (THP)对铀的最大负载容量研究显示,它们对铀的萃取能力顺序为 TiAP>THP>TBP。以上研究表明,TiAP 对铀、钷的萃取容量大于 TBP。

## 2.2 对硝酸的萃取

在金属元素的萃取分离过程中,硝酸溶液是常用介质,特别是核燃料后处理流程中,硝酸起着盐析剂作用,其本身又能被萃取剂萃取。硝酸浓度对铀、钷和裂片元素的萃取行为有着重要的影响,是

工艺过程中重要的控制参数之一<sup>[11]</sup>。Prasanna 等<sup>[12]</sup>研究了 TiAP/正十二烷对硝酸的萃取行为,并将之与 TBP/正十二烷对硝酸的萃取行为进行了比较,结果示于图 1。由图 1 可知,在萃取剂浓度分别为 1.1 mol/L 和 0.55 mol/L 时,TiAP 对硝酸的萃取行为与 TBP 的萃取行为相近。随着水相硝酸浓度的增大,由于硝酸自身的盐析,TiAP 和 TBP 萃取硝酸的分配比也增大,当水相硝酸浓度为 2.0~3.0 mol/L 时,TiAP 和 TBP 萃取硝酸的分配比几乎不变,而  $c(\text{HNO}_3) > 3.5 \text{ mol/L}$  时,TiAP 和 TBP 萃取硝酸的分配比逐渐减小。这与 Suresh 等<sup>[13]</sup>的结论一致。

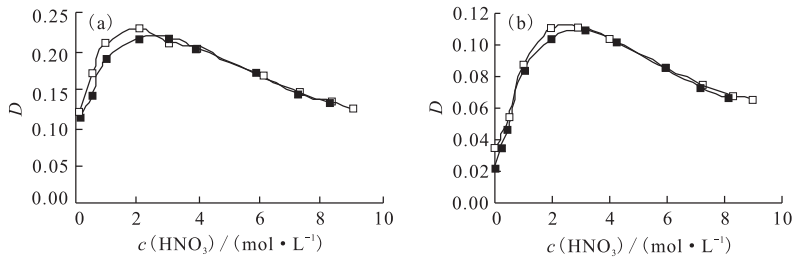


图 1 萃取硝酸分配比与平衡后水相中  $c(\text{HNO}_3)$  的关系<sup>[12]</sup>

Fig. 1 Variation of distribution ratio of nitric acid with equilibrium aqueous phase nitric acid concentration for trialkyl phosphates in n-dodecane<sup>[12]</sup>

$T=303 \text{ K}; \square$ —TBP,  $\blacksquare$ —TiAP

萃取剂浓度(Extractant concentration), mol/L: (a)—1.1, (b)—0.55

萃取剂浓度(Extractant concentration), mol/L: (a)—1.1, (b)—0.55

## 2.3 对金属离子的萃取

TiAP 和 TBP 都属于中性磷类萃取剂<sup>[2,11,14-15]</sup>,其特点为被萃取组分是中性分子,萃取剂本身也是中性分子,萃取剂与被萃取组分结合成为中性溶剂络合物而进入有机相<sup>[14]</sup>。焦荣洲等<sup>[8]</sup>研究了 TiAP 对 U(VI)、Np(VI)、Np(V)、Np(IV)、Pu(IV)、Pu(III)的萃取,结果示于图 2。由图 2 可看出, TiAP 对 U(VI)、Np(VI)、Np(IV)、Pu(IV)有较高的萃取能力,对 Np(V)、Pu(III)萃取很少,这与 TBP 萃取上述核素规律相同<sup>[16]</sup>,而 TiAP 对 Np(IV)、Pu(IV)的萃取能力还稍高于 TBP。Shukla 等<sup>[17]</sup>也得到了相同的结论,结果示于图 3。TiAP 对 U(VI)、Pu(IV)及一些 FP 的萃取行为和 Pu(IV)的反萃行为列于表 3—5。

表 3 总结了 U、Pu 和一些裂片元素在 TiAP 中的分配比。在酸度为 2~7 mol/L 时,0.2 mol/L TiAP/正十二烷能有效的萃取硝酸溶液中的 U(VI)、Pu(IV)。而 Ru、Zr、Nb 的分配比较低,且 Ru 的分配比随酸度增加而降低,相反,Zr、Nb 的分

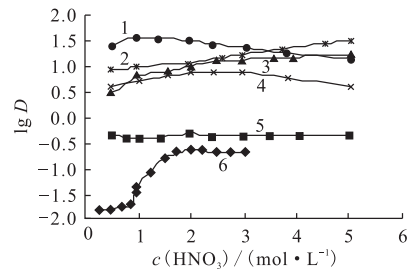


图 2 铀系元素离子在  $\varphi=50\%$  TiAP/煤油- $\text{HNO}_3$  水溶液之间的分配比<sup>[8]</sup>

Fig. 2 Distribution ratios of some actinide ions in  $\varphi=50\%$  TiAP/kerosene- $\text{HNO}_3$ <sup>[8]</sup>

1—Np(IV), 2—Pu(IV), 3—U(VI), 4—Np(VI), 5—Np(V), 6—Pu(III)

配比随酸度增加而增加。最明显的是,Pr(III)还有 Cs(I)的分配比几乎可以忽略。这表明在恰当的酸度下,控制好 U、Pu、Np 的价态,可将它们和裂片元素分离。再结合图 3 可看出,U(VI)的分配比在  $c(\text{HNO}_3)=5 \text{ mol/L}$  时达最大,Pu(IV)的分配比在  $c(\text{HNO}_3)\approx 6 \text{ mol/L}$  时达最大。

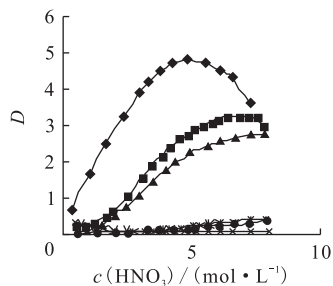


图 3 0.2 mol/L TiAP 对金属离子的萃取性能<sup>[17]</sup>

Fig. 3 Distribution of metal ions as a function of aqueous phase nitric acid concentration<sup>[17]</sup>

◆—U(VI)-TiAP, ■—Pu(IV)-TiAP,  
▲—Pu(IV)-TBP, ×—Ru-TiAP,  
×—Nb-TiAP, ●—Zr-TiAP

表 3 0.2 mol/L TiAP/正十二烷在硝酸溶液中对 U(VI)、Pu(IV)和一些 FP 的萃取<sup>[17]</sup>

Table 3 Liquid-liquid extraction of U(VI), Pu(IV) and some fission products by 0.2 mol/L TiAP/dodecane from aqueous nitric acid solutions<sup>[17]</sup>

$c(\text{HNO}_3)/$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$D$							
	U(VI)	Pu(IV)	Ce(III)	Ru(?)	Cs(I)	Pr(III)	Zr(IV)	Nb(IV)
0.5	0.33	0.15	0.09	0.32	0.08	0.13	Neg	0.01
1.0	0.84	0.33	0.05	0.27	0.04	0.11	0.05	0.03
2.0	1.78	0.51	0.03	0.10	0.06	Neg	0.05	0.01
3.2	3.20	1.50	0.02	0.06	ND	ND	0.07	0.01
4.3	4.25	2.15	0.05	0.04	ND	ND	0.09	0.10
5.1	4.59	3.15	0.09	0.04	Neg	Neg	0.15	0.20
6.1	4.38	2.93	0.04	0.03	ND	ND	0.21	0.28
7.1	3.87	2.79	0.04	0.03	0.01	0.02	0.25	0.29
8.0	3.29	2.61	0.01	0.01	Neg	Neg	0.33	0.35

注(Notes): 1)  $t \approx 25^\circ\text{C}$ ,  $V_o : V_a = 1 : 1$

2) Neg, 可忽略(Negligible)( $D < 0.01$ ); ND, 不确定(Not determined); ?, 钌的氧化态不确定(Oxidation state of Ru is uncertain)

表 4 从 2 mol/L HNO<sub>3</sub> 中用不同浓度 TiAP 萃取 U(VI)、Pu(IV)

Table 4 Liquid-liquid extraction of U(VI), Pu(IV) from 2 mol/L aqueous nitric acid solutions into dodecane as a function of TiAP concentration

$c(\text{TiAP})/$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	U(VI)		Pu(IV)	
	$D$	$E/\%$	$D$	$E/\%$
0.05	0.08	7.4	0.04	3.9
0.10	0.39	28.1	-	-
0.20	1.78	64.0	0.81	44.8
0.30	4.34	81.3	1.95	66.1
0.40	8.18	89.1	3.67	78.6
0.50	13.37	93.0	6.01	85.7
1.10	28.15	96.6	22.79	95.8

注(Notes):  $V_o : V_a = 1 : 1$

由表 4 可将  $\lg c(\text{TiAP})$  对  $\lg D$  作图示于图 4。由图 4 可看出, TiAP 与 U(VI)、Pu(IV)的萃合物的结构分别为  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TiAP}$ 、 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TiAP}$ 。萃合物的结构与 TBP 萃合物一样。

Shukla 等<sup>[17]</sup>研究了用不同反萃剂从 TiAP 中反萃 Pu(IV), 结果列入表 5。由表 5 可知, 在强还原氛围下, TiAP/正十二烷体系中 Pu(IV)可被反萃。

综上所述, TiAP 对各种价态的铀、镎、钷、裂变元素以及硝酸的萃取规律和 TBP 的相似。而 TiAP 对 U(VI)、Np(IV)、Pu(IV)的萃取分配比都高于 TBP。而且 TiAP 对铀、钷的萃取容量大于 TBP。且同 TBP 一样在强还原氛围下, 可将 Pu(IV)从 TiAP 中反到水相中。

### 3 辐照稳定性的比较

在对锕系元素及其裂变产物进行溶剂萃取时, 会受到强弱不等的  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  射线的辐照作用, 生成一系列降解产物, 引起乳化, 形成界面污物, 使得溶剂质量变差, 影响萃取操作。所以, 要了解一种萃取体系的优劣必须要了解其辐照性能。

文献[5]表明, 纯 TiAP 低剂量辐照后表现性能无明显变化, 当辐照剂量不小于 50 kGy 时, 溶液颜色变为黄色, 且内有气泡放出。辐照后的 TiAP 在萃取 U(VI)时未发生乳化现象, 有机相与水相能很快分层。程倩等<sup>[2,5]</sup>研究了  $\gamma$  辐照对磷酸三异戊酯(TiAP)萃取铀(VI)的性能影响。当吸收剂量小于 50 kGy 时, 两种酸度条件下的  $D(\text{U})$  基本保持不变, 表明 TiAP 在此吸收剂量范围内未发生明显的

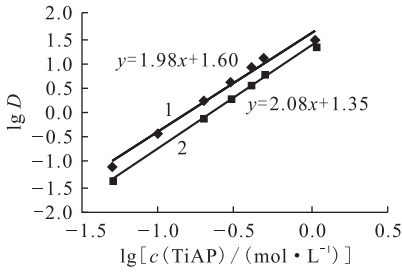


图 4 2 mol/L HNO<sub>3</sub> 中 U(VI)、Pu(IV) 的分配比与 TiAP 浓度的关系

Fig. 4 Distribution ratios of U(VI), Pu(IV) from 2 mol/L HNO<sub>3</sub> as a function of TiAP concentration in organic phase  
1——U(VI), 2——Pu(IV)

表 5 TiAP/正十二烷体系中反萃 Pu(IV)

Table 5 Back extraction (stripping) of Pu(IV) from loaded TiAP/dodecane phase

反萃剂 (Stripping agent)	介质 (Medium)	D	E/%
0.35 mol/L HNO <sub>3</sub>	水 (Water)	0.35	74
0.5 mol/L HCl	水 (Water)	0.12	89
0.4 mol/L 盐酸羟氨 (Hydroxylamine hydrochloric)	0.5 mol/L HNO <sub>3</sub>	0.09	92
0.03 mol/L 抗坏血酸 (Ascorbic acid)	0.5 mol/L HNO <sub>3</sub>	0.05	95
1.0 mol/L 草酸 (Oxalic acid)	0.5 mol/L HNO <sub>3</sub>	0.18	85
2.0 mol/L 乙酸 (Acetic acid)	0.5 mol/L HNO <sub>3</sub>	0.29	78
0.5 mol/L 氨基磺酸亚铁 (Ferrous sulfamic)	0.5 mol/L HNO <sub>3</sub>	<0.01	>99
0.03 mol/L U(IV)	0.5 mol/L HNO <sub>3</sub> -0.1 mol/L 肼 (Hydrazine)	<0.01	>99

注 (Notes): c(TiAP/正十二烷 (Dodecane)) = 0.2 mol/L;  
V<sub>0</sub>: V<sub>a</sub> = 1:1

辐解;当吸收剂量不小于 50 kGy 时,随着吸收剂量的增加,TiAP 对 U(VI) 的萃取分配比也相应增加。已有研究表明,TBP 的辐照分解剂量为 1 kGy<sup>[2,8]</sup>。故 TiAP 的辐照稳定性明显优于 TBP。用酸洗辐照后 TiAP 对降低辐照影响是无效的,而用碱萃洗后可以显著降低辐照对萃取 U(VI) 的影响,但并不能完全消除辐照的影响。由此可以推测,TiAP 辐解产物含有酸性产物,如磷酸二异戊酯、磷酸一异戊酯。

TiAP 对 U(VI) 的萃取分配比在酸度为 5 mol/L 时达到最大值,这一点在辐照前后并没有发生变化;低酸度条件下(≤3 mol/L),ΔD(ΔD = D<sub>辐照前</sub> - D<sub>辐照后</sub>)较大,即辐照对 TiAP 的萃铀能力影响较大;高酸度条件下(≥5 mol/L),分配比

基本不发生变化。但辐照前后酸度对 TiAP 萃取 U(VI) 的影响趋势并没有发生变化,说明辐解产物萃取 U(VI) 的性能和 TiAP 一样,分配比在低酸度下随酸度的增加而增加,在高酸度下随酸度的增加而降低。

焦荣洲等<sup>[8]</sup>研究了对 TiAP 萃取剂进行辐照剂量为 10<sup>5</sup> Gy 的实验,并用辐照前后 TiAP 的红外谱图和对 Pu 萃取能力的变化来考察 TiAP 的辐照稳定性。由辐照前后 TiAP 的红外谱图比较可以看出,主要官能团吸收峰的位置和强度无明显变化。这与程倩等<sup>[2,5]</sup>的研究吻合。表 6 比较了辐照前后 TiAP/煤油对钚萃取能力的影响,可见在辐照剂量为 10<sup>5</sup> Gy 的情况下,辐照前后 TiAP/煤油对钚萃取分配比变化较小。

Shukla 等<sup>[17]</sup>研究了 γ 辐照对 0.2 mol/L TiAP/正十二烷从 2 mol/L HNO<sub>3</sub> 中萃取 U(VI)、Pu(IV) 的影响,结果列于表 7。由表 7 可知,随着辐照剂量的增加,辐照后 TiAP 体系对 U(VI)、Pu(IV) 萃取能力随之增加。但在吸收了低辐照剂量的情况下,TiAP 体系的萃取能力无

表 6 φ=50% TiAP/煤油在辐照前后对 Pu 萃取能力的影响  
Table 6 Irradiation effect on Pu extraction ability by φ=50% TiAP/kerosene

辐照剂量 (Radiation dose)/ MGy	c <sub>a,0</sub> (H <sup>+</sup> )/ (mol·L <sup>-1</sup> )	D(Pu)	
		辐照前 (Before irradiation)	辐照后 (After irradiation)
0.1	3.0	18.9	24.0
0.1	5.0	32.6	29.0

表 7 γ-辐照对 TiAP/正十二烷萃取 U(VI)、Pu(IV) 的影响

Table 7 Effect of γ-radiation on the distribution ratio of U(VI) and Pu(IV) from nitric acid solutions

辐照剂量 (Radiation dose)/kGy	U(VI)		Pu(IV)	
	D	E/%	D	E/%
0.0	2.68	72.8	0.82	45.1
12.8	2.65	72.6	1.29	56.4
25.6	2.62	72.4	2.50	71.4
48.0	2.85	74.0	4.58	82.1
64.0	2.69	73.0	4.98	83.2
80.0	2.62	72.3	6.70	87.0
98.0	2.79	73.7	6.50	86.7
174.6	2.76	73.3	7.29	87.9
227.6	2.97	74.8	8.70	89.7

注 (Note): c(HNO<sub>3</sub>) = 2 mol/L, 0.2 mol/L TiAP/正十二烷 (Dodecane)

明显变化,和程倩<sup>[2,5]</sup>、焦荣洲等<sup>[8]</sup>的研究结论相符。TiAP体系耐辐照性能明显优于TBP。

另据文献<sup>[18]</sup>报道,TiAP较之TBP也稍有瑕疵,即它的耐酸解能力低于TBP。因此,TiAP应用于辐照剂量较大锕系元素的提取分离流程较之TBP具有很大的优势。

## 4 结论

(1) TiAP在水中溶解度小,是TBP的1/19.5;且和TBP相比,它与水密度相差大,利于分相。从萃取剂的物理特性方面考虑,TiAP优于TBP。

(2) 在较广酸度范围内,TiAP对U(VI)、Np(IV、VI)、Pu(IV)萃取能力较强,而对Np(V)、Pu(III)及裂片元素萃取分配比却很低,且对铀钚萃取容量大于TBP,不易形成三相,且易于反萃。

(3) TiAP具有较强的耐 $\gamma$ 辐照性能,在辐照剂量小于50 kGy时,萃取能力无明显变化,此点明显优于TBP。

综上所述,TiAP是一种很好的可用于锕系元素提取分离的萃取剂,特别适合辐照剂量较大体系以及钚相对浓度较大的被萃取体系。但同时对于TiAP的研究还处于实验室阶段,如工业化还需要继续深入的研究,比如,如何优化其合成与纯化的工艺及如何降低生产成本,更为详尽的研究其对锕系元素及裂片的萃取和反萃行为等。

## 参考文献:

[1] 沈朝洪,包伯荣.用于锕系元素分离的新萃取剂研究[J].核化学与放射化学,1993,15(4):243-250.  
 [2] 程倩.NPPFA和TiAP萃取铀(VI)和钚(III)的物理化学研究[D].上海:上海大学,2005.  
 [3] Danilov N A, Korpuser G V, Vtkina O B. Regularities of the Extraction of Rare Element With Triisoamyl Phosphate[C]// Proceeding of ISEC'88, Moscow; USSR, 1988: 326-329.  
 [4] Siddall T H III. Trialkyl Phosphates and Dialkyl Alkylphosphonates in Uranium and Thorium Extraction[J]. Ind Eng Chem, 1959, 51(1): 41-46.

[5] 程倩,张晓岚,包伯荣,等. $\gamma$ 辐照对磷酸三异戊酯(TiAP)萃取铀(VI)的性能影响[J].辐射研究与辐射工艺学报,2004,25(5):285-288.  
 [6] 于恩江,刘黎明,黄怀安.磷酸丁酯萃取钚(IV)时生成第三相的研究[J].核化学与放射化学,1986,8(3):134-138.  
 [7] 程琦福,罗方祥,刘协春,等.磷酸三异戊酯对Pu(IV)的萃取性能[J].中国原子能科学研究院年报,2006:234.  
 [8] 焦荣洲,韩升印.磷酸三异戊酯萃取U、Np、Pu性能的研究[J].原子能科学技术,1995,29(2):161-166.  
 [9] Nikoporov A S, Zakharkin B S, Renard E H V, et al. Reprocessing of High Burn-Up (100 GWd/t) Short Cooled Fuel [C]// Proc Intern Conf, Actinides-89, Tashkent, 1989: 20-21.  
 [10] Hasan S H, Shukla J P. Tri-Iso-Amyl Phosphate (TAP): An Alternative Extractant to Tri-Butyl Phosphate(TBP) for Reactor Fuel Reprocessing[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2003, 258(3): 563-573.  
 [11] 姜圣阶,任凤仪.核燃料后处理工学[M].北京:原子能出版社,1995:133-134.  
 [12] Prasanna R, Suresh A, Srinivasan T G, et al. Extraction of Nitric Acid by Some Trialkyl Phosphates[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1997, 222: 231-234.  
 [13] Suresh A, Srinivasan T G, Vasudeva R P R. The Effect of the Structure of Trialkyl Phosphates on Their Physicochemical Properties and Extraction Behavior[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2009, 27: 258-294.  
 [14] 李洲.液-液萃取过程和设备[M].北京:原子能出版社,1993:14-38.  
 [15] N.尼科洛托娃,H. A.卡尔塔绍娃.萃取手册:第一卷 用中性有机化合物的萃取[M].北京:原子能出版社,1981:26-463.  
 [16] 吴华武.核燃料化学工艺学[M].北京:原子能出版社,1989:193-206.  
 [17] Shukla J P, Gautam M M, Kedari C S, et al. Extraction of Uranium(VI), Plutonium(IV) and Some Fission Products by Tri-Iso-Amyl Phosphate[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1997, 219(1): 61-67.  
 [18] Vladimirova M V, Kulikov I A, Kuprii A A. Trialkyl Phosphate Acid Hydrolysis[J]. Atomnaya Energiya, 1991, 70(2): 89-94.