

文章编号: 0253-9950 (2009) S0-0086-08

核燃料循环中萃取剂的辐射化学研究进展

彭 静, 袁立永, 翟茂林, 李久强, 魏根栓

北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要: 本文主要综述了 30 年来我国科研工作者在核燃料循环方面对萃取剂的辐射化学研究中所取得的一些研究成果, 其中主要介绍了磷酸三正丁酯 (TBP) 萃取剂的辐射化学研究。此外还介绍了其它新型萃取剂的辐射化学的国内外研究现状。最后对该研究领域所面临的挑战和前景进行了讨论。

关键词: 核燃料循环; 萃取剂; TBP; 辐射化学; 进展

中图分类号: TL249 **文献标志码:** A

Progress in Radiation Chemistry of Extractants for Nuclear Fuel Reprocessing

PENG Jing, YUAN Li-yong, ZHAI Mao-lin, LI Jiu-qiang, WEI Gen-shuan

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: The research work of Chinese scientists in the radiation chemistry of extractants used in nuclear fuel reprocessing in 30 years has been reviewed in this paper, particularly the progress in radiation chemistry of tri-*n*-butyl phosphate (TBP) has been reported mainly. Moreover, current studies on the radiation stability of other novel extractants have been discussed. Finally, some challenges and prospects in this field are suggested.

Key words: nuclear fuel reprocessing; extractants; TBP; radiation chemistry; progress

核燃料循环是核工业体系中的重要组成部分。其中乏燃料中含有大量的铀 (U)、钚 (Pu)、次锕系元素 (MA) 和裂变产物 (FP), 其中锕系元素 (如 Pu, Np, Am 和 Cm 等) 和长寿命裂变产物 (LLFP) 对地球生物和人类环境构成主要的长期放射性危害。因此, 乏燃料后处理是核工业中实现核燃料循环的关键环节, 在核工业中占有非常重要的地位。另外, 核燃料循环中所产生的超铀元素以及可用作射线源的某些

放射性裂变产物 (如 ^{137}Cr , ^{90}Sr 等) 的提取, 也有很大的科学和经济价值。

如果采用溶剂萃取法处理乏燃料和高放废液就会用到萃取剂和稀释剂, 面对具有极强放射性的乏燃料, 要求萃取剂和稀释剂必须具有良好的耐辐照性能, 因此研究萃取剂和稀释剂的辐射化学行为是非常重要而且必要的。

本文主要对 30 年来国内乏燃料后处理中常用萃取剂的辐射化学研究进展进行了综述, 并

收稿日期: 2009-02-27

作者简介: 彭 静 (1973—), 女, 河南确山人, 副教授, 从事辐射化学方向研究

对一些新型萃取剂的辐射化学的国内外研究现状进行了简要介绍,最后对该领域研究所面临的挑战和前景进行了讨论。

1 磷酸三正丁酯(TBP)的辐射化学研究

乏燃料后处理技术已有 50 多年的历史,目前普遍认为磷酸三正丁酯(TBP)萃取流程即 Purex 流程是分离铀(U)、钚(Pu)的一个切实可行、经济可靠的方法。国内外有关 TBP 及其萃取体系辐解行为的研究很多,也比较系统和深入,并且已经有英文专著^[1]发表。本文主要介绍我国科研工作者在 TBP 萃取体系辐射化学研究中所取得的成就。内容主要包括:萃取剂及其萃取体系辐解产物的定性与定量;萃取剂的辐解动力学、能量转移以及辐解机理研究;辐照对萃取体系物性以及萃取性能(包括对金属离子的保留)的影响;萃取剂的辐射保护等。

1.1 TBP 萃取体系辐解产物的定性与定量分析

盛怀禹等^[2]对 TBP 的 γ 辐解产物进行了研究,发现 TBP 辐解气体产物中, H_2 含量最高,其次是正丁烷,其他气体还有:丙烷、甲烷、丁烯、乙烷、乙烯和极微量的丙烯。测定辐解产生的液体产物中,酸性产物主要为磷酸二正丁酯(DBP)和磷酸一正丁酯(MBP),此外还有中性大分子产物, $G(\text{聚合物})=3.8\pm0.5$ 。并根据回收 TBP 的量计算出原料破坏的 $G=5.5\pm0.5$ 。

哈鸿飞等^[3]利用标记化合物($TB^{32}P$, $DB^{32}P$)方法研究了 TBP 辐解产物中的聚合物组成,发现除主要成分 TBP 三聚体外,还含有长链中性磷酸酯和一种不易被水和稀碱溶液洗去的未知酸,其 $G\approx0.29$ 。而且该未知酸会导致萃取时的乳化现象。针对它,朱建华等^[4]研究了纯 TBP 体系的 γ 辐解产物谱,分离出了一种分子量较高的强络合酸性磷酸酯,并研究了其形成机理,证实该酸性磷酸酯的形成与体系中存在的 DBP 有关。同样,魏根栓等^[5]采用萃取和柱色层方法,并通过元素分析、红外分析(IR)、质谱分析(MS)、电位滴定等方法,确定该酸性强络合磷酸酯为 2 个 TBP 分子与 1 个 DBP 分子的三聚体,即 $TBP\cdot TBP\cdot DBP$ 。

由于实际溶剂萃取时, TBP 从水相中萃取分离金属离子,盛怀禹等^[6]研究了水存在下 TBP 的辐射稳定性,分析了各类辐解产物,并讨论

了水含量、剂量和辐照环境的影响。研究表明, TBP-水混合体系的辐解气体产物种类与纯 TBP 辐照基本相同。水存在时, $G(H_2)$ 显著增大, $G(n-C_4H_{10})$ 明显降低。酸性辐解产物也与纯 TBP 辐照相似。酸性辐解产物 G 值只与 TBP 中的含水量有关,而与剂量无关。 $G(\text{聚合物})$ 值与含水量关系不大。辐照气氛与过量水存在(即两相状态)对 TBP-水混合体系的气体产物影响不大,但对酸性产物影响显著。

由于 Purex 流程中实际使用的萃取体系是 TBP-煤油- HNO_3 体系,盛怀禹等^[7]研究了在 $UO_2(NO_3)_2$ 存在下,该萃取体系的 γ 辐解产物 DBP、MBP 和聚合物的分析方法,并利用红外光谱对体系中的 RNO_2 , $RONO_2$ 和 $RCOR'$ 进行了定性定量分析,但未计算 G 值。耿永勤等^[8]用气相色谱法测定了 TBP-煤油- HNO_3 体系中辐解产物 DBP 和 MBP 的 G 值,发现酸度增加, $G(\text{DBP})$, $G(\text{MBP})$ 升高。并测定了 TBP 在 27°C 下水解生成 DBP 的速度常数 k 值,发现在计算辐解产额时水解的产额可以忽略不计。

在 Purex 流程中进行热铀处理时,经常会出现乳化现象,该乳化会导致核燃料回收率下降,严重时会引起整个流程无法正常运行。针对这一问题,盛怀禹等^[9]模拟了 Purex 流程单管脉冲 γ 辐照实验,对乳化物中酸性磷酸酯进行了定性及定量分析,发现 Purex 流程各段中乳化物的组成不一样。

为了研究 Purex 萃取剂的辐照降解程度,尹淑瑶等^[10]利用铪(Hf)指数量度 30%TBP-煤油- HNO_3 体系的辐照降解,该方法快速简便,一般精密度为 5%。接着又利用 Hf 指数实验研究了 30%TBP-煤油-硝酸体系的辐照后效应^[11],发现剂量大于 $5\times10^4\text{ Gy}$ 时, Hf 指数有一个持续很久的变化过程。该变化可以通过液氮低温使其停止。辐照后效应与辐照酸度密切相关,分析该原因是由于一种含有活泼氢的次级辐解产物导致的。

由于煤油成分复杂,不容易研究,而其主要成分是正十二烷,因此很多学者以正十二烷代替煤油作为稀释剂,研究了 TBP-正十二烷-硝酸体系的辐射化学。

尹淑瑶等^[12]的研究表明, 30%TBP-正十二烷-硝酸体系辐解生成的强络合剂含有二烷基酸性长链磷酸酯和单烷基酸性长链磷酸酯,后

者比前者易产生乳化，对金属的保留能力大，又不易被碳酸钠洗脱，因此需要考虑清除长链单烷基磷酸酯的方法。

吴季兰等^[13-14]发现，在 γ 辐照 30%TBP-正十二烷-2 mol/L HNO₃ 体系的过程中，主要形成了 TBP 的硝基、亚硝基化合物和硝酸酯。此类化合物有部分可被 Na₂CO₃ 和 NaOH 洗除。他们认为该类物质和长链酸性磷酸酯及磷酸酯的聚合体等共同造成了 TBP 体系的“永久性损伤”^[14]。

周金鹏等^[15]研究了强辐照场下 TBP-正十二烷体系中单烷基长链酸性磷酸酯的生成及其影响因素，探讨了生成机理。发现该化合物的 *G* 值随剂量和 TBP 浓度增加而增加，而 DBP，MBP，HNO₃ 的浓度对 *G* 值无显著影响。

通过以上研究可总结出国内对 TBP 以及萃取体系辐解气体产物的产额（表 1）和辐解液相产物的产额（表 2），并与国外文献作对比。

表 1 TBP 及 TBP-水体系的气体辐解产物的 *G* 值
Table 1 *G* value of gaseous radiolytic product from TBP and TBP-H₂O

气体产物	TBP ^{[2], 1)}	TBP-饱和水 ^{[6], 2)}	国外文献 TBP ^{[1], 3)}
H ₂	1.19	2.80	1.73
CH ₄	0.04	0.07	0.072
C ₂ H ₄	少量	0.001	0.112
C ₂ H ₆	0.03	0.02	0.065
C ₃ H ₆	-	0.001	0.027
C ₃ H ₈	0.09	0.06	0.102
C ₄ H ₈	0.04	0.02	0.27
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0.57	0.12	0.26
总气体	1.96	3.09	2.64

注：1) $D=4\times10^5$ Gy，钴源；
2) $D=8\times10^5$ Gy，空气存在，钴源；
3) $D\approx1.1\times10^7$ Gy，静电加速器

表2 TBP及其不同体系的液相辐解产物的*G*值

Table 2 *G* value of liquid radiolytic product from TBP and TBP in different systems

液相产物	TBP	TBP-饱和水 ^{[6], 2)}	国外文献 TBP ^{[1], 3)}	TBP-煤油	30%TBP-煤油-1 mol/L HNO ₃
DBP	1.75 ^{[2], 1)}	1.28	2.44	1.76 ^[8]	2.09 ^[8]
MBP	0.18 ^{[2], 1)}	0.11	0.14	0.053 ^[8]	0.061 ^[8]
DBP+MBP	1.93	1.39	2.58	1.81	2.15
中性聚合物	3.8±0.5 ^{[2], 1)}	3.82	2.47		

注：1) $D=4\times10^5$ Gy，钴源；
2) $D=8\times10^5$ Gy，空气存在，钴源；
3) $D\approx1.1\times10^7$ Gy，静电加速器

由表 1 和表 2 可见，对比 TBP 辐解产物的 *G* 值，国内与国外文献稍有差别，原因包括采用的辐照源不同，辐照的均匀性会有差别；此外产物分析方法的差异也会带来误差与结果的不同。

1.2 TBP 辐解机理与辐解动力学研究

对 TBP 及其多组分体系辐解机理的研究对萃取剂的辐射损伤抑制具有重要的理论和实际意义。

吴季兰等^[16]对 TBP-丁基膦酸二丁酯（DBBP）体系在 γ 射线作用下辐解的能量转移机理进行了探讨，发现 TBP 的某一激发态能量为 DBBP 所转移，而 DBBP 本身被敏化。接着通过在 C₆H₆-TBP 体系中加入足够量的 DBBP，以移去体系在辐照时产生的某种 TBP 激发态，

简称第一种激发态 TBP^{I*}（单重态），从而考察了苯对 TBP 第二种激发态（TBP^{II*}）能量转移的规律^[17]，求得 TBP^{II*}的 $G=0.95\pm0.14$ ，发现苯对此激发态有保护作用。并估算出 TBP^{II*}的寿命不小于 10⁻¹⁰ s 数量级，可能为较高的激发单态（三重态）。

袁荣尧等^[18]研究了 TBP-*n*-C₁₂H₂₆ 体系的辐解过程，发现在 γ 射线辐照下，*n*-C₁₂H₂₆ 的某种激发态能够使 TBP 敏化。受敏化形成的 TBP 某激发态的能量可分别被 H₂O，*n*-C₄H₁₀OH，CH₃COCH₂CH（CH₃）₂ 和 HNO₃ 所移去，这种激发态就是 TBP^{I*}，其寿命为 10⁻⁸ s 数量级。

伊敏等^[19]为了进一步研究 TBP 辐解所产生的不同活性粒子和状态，选用了 TBP-丙酮和 TBP-二甲基亚砷体系。结果表明，丙酮和二甲基

基亚砷对 TBP 的 2 种辐射激发态也具有双重能量转移效应；并对 $\text{TBP}^{\text{II}*}$ 的抑制方程 $G_i = G_0(1 - nx)$ 作了新的解释，认为 1 个抑制剂分子与若干 TBP 分子形成集合体（或畴），在集合体中，辐射激发的 TBP 分子可将能量转给抑制剂分子。该能量转移途径的解释较碰撞机理更为合理。

张旭家等^[20]在一系列研究基础上提出，在辐照过程中，TBP 会形成 3 种可区分的激发态。

并通过对 γ 辐解 TBP 的气相产物分析，得到了体系吸收剂量外推接近零时各气相产物的 G 值和 TBP 3 种激发态形成烃类产物的 G 值，结果分别列于表 3 和表 4，这进一步证明了 TBP 在 γ 辐解时存在 3 种可区分的激发态。并通过二甲基亚砷抑制 TBP 辐解的研究，讨论了氢气的形成机理，认为氢气形成途径有 2 种：（1）可能来源于刺迹（spur）反应；（2）抽氢反应。

表3 剂量外推为0时TBP气相辐解产物的G值^[20]

Table 3 G value of gaseous radiolytic product from TBP at zero dose^[20]

产物	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀
氮气	3.0	0.10	0.09	0.08	0.08	0.27	0.70	1.10
空气	1.2	-	-	-	0.08	0.14	0.70	0.53

表4 TBP 3种激发态形成烃类产物的G值^[20]

Table 4 G value of hydrocarbons produced by three kinds of excited TBP^[20]

激发态种类	G（烃类产物）								$\sum(C_3 + C_4)$	DBP+MBP
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀			
第 1 种	0.00	0.04	0.04	0.04	0.15	0.29	0.73	1.21	1.21	
第 2 种	0.00							0.00	1.3	
第 3 种	0.09	0.04	0.04	0.04	0.10	0.23	0.20	0.57	0.6	

20 世纪 80 年代末，中国科学院上海应用物理研究所和北京师范大学建成了脉冲辐解装置。利用脉冲辐解技术可直接观察某些短寿命中间体的化学反应规律。因此它在辐射化学研究中得到了广泛的应用。吴季兰等^[21]又利用脉冲辐解技术研究了 TBP 的辐解过程，通过加入二苯甲酮测定了原始 TBP 的 $G_0(\text{TBP}) = 2.54$ ，研究了二者之间的能量转移。利用脉冲辐解与激光光解，以苯基甲酮和二苯甲酮为探针，测定了 TBP 总激发态 TBP^* 的 $G = 1.9$ ，而溶剂化电子的 $G \approx 1.0$ ^[22]。

1.3 辐照对 TBP 萃取体系物性和萃取性能的影响

盛怀禹等^[2]研究了剂量对 TBP 折光率的影响，发现折光率随剂量增加而增大。

陈佩贤等^[23]研究了 γ 辐照的 30%TBP-煤油对 ^{95}Zr 的萃取和保留。结果表明，保留 Zr 的辐解产物与硝化产物有关，并且对 Zr 的萃取保留

最为严重的是单长链烷基酸性磷酸酯和十二碳异羟肟酸。因此陈佩贤等^[24]又研究了单长链烷基酸性磷酸酯对锆的萃取和保留，发现其对锆有很强的络合能力，形成了 2 : 1 的萃合物。当存在单长链烷基酸性磷酸酯时，30% TBP-煤油萃取锆易产生界面物，用碱洗时极易产生乳化现象。同时研究了十二碳异羟肟酸对锆的萃取与保留^[25]。结果表明，保留百分率主要与体系中异羟肟酸的浓度、萃取水相酸度和温度有关，提高萃取酸度和温度可使 Zr 的保留减少。

1.4 TBP 的辐射损伤抑制和净化研究

为了减少萃取过程中的“暂时性损伤”与“永久性损伤”，国内很多学者研究了添加剂对 TBP 的辐射保护作用。林念芸等^[26]发现萘、葱对 TBP 辐解有抑制作用，解释其原理可能为电荷转移。并提出分子越大、电离电位越低的芳香化合物越会抑制 TBP 辐解，而且能量转移过程中电荷转移的几率越大。

向才立等^[27]研究了不同比例的 TBP-苯混合体系的 γ 辐解产物,发现苯可以抑制 TBP 的辐射降解。主要原因是苯的自由基清除效应对 TBP 激发能的转移。同时比较了磷酸三丁酯-苯混合体系的分子间能量转移与苯基磷酸二丁酯的分子内能量转移效应,发现二者无显著差异。同样吴季兰等^[17]发现苯能等效的抑制 $\text{TBP}^{\text{I}*}$ 和 $\text{TBP}^{\text{II}*}$ 的分解。接着又研究了三烷基胺、反式二苯乙烯、吡啶等正穴清除剂对 TBP 辐解的抑制规律^[28]。实验发现,二苯乙烯、三辛胺、三乙胺的电位低于 TBP,电荷转移是主要的能量传递形式,而吡啶的电离电位接近于 TBP,能量传递主要是激发能转移过程。同样伊敏等^[29]发现 *N,N*-二正丙基丁酰胺对辐照磷酸三丁酯也有保护作用,对 TBP 激发态具有双重能量转移效应。

针对造成萃取体系“永久性损伤”的长链酸性磷酸酯类化合物,魏根栓等^[30]用同位素追踪方法对长链酸性磷酸酯的生成机理进行了探讨,并找到了能抑制长链酸性磷酸酯的有效抑制剂——反式芪。

有关 TBP 净化的研究,主要集中在对辐解产物的去除,归纳出来的主要方法有:真空蒸馏、闪蒸、大孔树脂及活性材料吸附等。

2 其它萃取剂的辐射化学研究现状

2.1 新型萃取剂 *N,N,N',N'*-四丁基-3-氧-戊二酰胺(TBOPDA)的辐解研究

近年来,又合成了1种新型萃取剂 *N,N,N',N'*-四丁基-3-氧-戊二酰胺(TBOPDA),该萃取剂对铜系元素具有良好的萃取性能。

逯迎冬等^[31]首先研究了 TBOPDA 的气相辐解产物,发现有氢气、烷烃和烯烃等。张晓岚等^[32]考察了 TBOPDA 的辐射稳定性。研究结果表明, TBOPDA 具有较好的辐解稳定性;稀释剂的加入会使萃取剂的辐射稳定性下降。张晓岚等^[33]还采用顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)技术结合气相色谱/质谱(GC/MS)联用方法对 TBOPDA 的主要液相辐解产物进行了定性研究。确定了 TBOPDA 的6种液相辐解产物,在此基础上提出了 TBOPDA 的3种可能断裂方式。并计算了 TBOPDA 中各个原子的电荷分布^[34],

根据电荷分布情况讨论了 TBOPDA 中有关化学键的相对稳定性和可能断裂几率,认为 TBOPDA 中化学键的辐照稳定程度为 $\text{C}-\text{O} < \text{C}-\text{H} < \text{C}-\text{N} < \text{C}-\text{C}$ 。

2.2 新型绿色溶剂离子液体的辐射化学研究

传统的萃取工艺如 Purex 流程要使用有机溶剂和萃取剂,即 TBP 和无臭煤油(OK)体系,尽管回收效率较高,但由于有机溶剂挥发性较大,对环境造成了严重污染,同时有机溶剂和萃取剂本身在辐照后会发生不同程度的降解,导致乳化现象,影响萃取过程正常进行^[9]。因此,寻找环境友好、高效的溶剂和萃取剂是未来乏燃料后处理研究的关键。

离子液体又称室温离子液体或室温熔融盐,依据阳离子的不同可将离子液体分为咪唑类、吡啶类、季铵盐类、季磷盐类等。它主要具有以下优点:(1)无色、无味、几乎无蒸气压;(2)热稳定性和化学稳定性高,离子电导率高,电化学窗口宽;(3)无可燃性,无着火点,热容量大;(4)对大多数的无机、有机以及高分子材料表现出良好的溶解能力;(5)通常含有弱配合离子,所以具有高极化潜力而非配合能力;(6)呈液态的温度范围广,有利于动力学控制;(7)酸碱性可调;(8)通过阴阳离子的设计可获得“需求特定”、“量体裁衣”的离子液体等。正是以上这些传统有机溶剂所不能比拟的优点,尤其是它的不挥发性,使离子液体很快成为符合绿色化学理念的“绿色溶剂”,并开始应用到各个研究领域。

美国橡树岭(Oak Bridge)国家实验室的 Dai 等^[35]采用离子液体为溶剂,以二环己基 18 冠 6(DCH18C6)为萃取剂,对 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中 Sr^{2+} 的萃取分离做了初步探索。发现,当用离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 作溶剂时, Sr^{2+} 在两相的分配比 $D(\text{Sr}^{2+})$ 高达 1.1×10^4 ,比同条件下以甲苯作溶剂时的分配比大了近4个数量级。因此有必要研究离子液体的辐射稳定性。

Allen 等^[36]对几种亲水性离子液体的 α , β , γ 辐射稳定性进行了研究,发现该类离子液体的辐射稳定性好于无臭煤油。Bosse 等^[37]在 Allen 等工作的基础上对2种憎水性离子液体的 γ 辐射稳定性做了更加深入系统的研究,考察了辐照前后离子液体的物化性质和 UV-Vis 光谱,分析了辐解产物,讨论了辐解机理。

目前有关离子液体的脉冲辐解研究,国外主要集中在美国 Brookhaven 国家实验室和日本大阪大学等。研究内容包括利用脉冲辐解和激光光解技术研究季铵盐类离子液体的辐解反应动力学^[38]、季铵盐类离子液体中溶剂化电子^[39],干电子产额的测定^[39-41]、离子液体与清除剂的相互作用等^[41]。

国内的主要研究单位有中国科学院上海应用物理所和北京大学。主要研究内容:离子液体的激光光解与离子液体的辐射稳定性。人们已研究了离子液体水溶液^[42]和有机溶液的激光光解^[43],发现了离子液体一些新的光化学特性。戚明颖等研究了 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ^[44], $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ^[45]离子液体的辐射稳定性,发现后者比前者的辐射稳定性好。我们也研究了 γ 辐照对 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 离子液体结构与萃取铯性能的影响^[46],发现虽然该离子液体辐照后萃取性能下降,但经过水洗,离子液体就可以实现复用。

3 萃取剂辐射化学研究所面临的挑战

根据以上文献可看出,目前核燃料循环中萃取剂的辐射化学研究主要包括:辐解产物的定性与定量分析;辐解机理研究,包括辐照过程中活性粒子的种类、 G 值、辐解动力学及能量转移过程;辐照稳定性研究,包括辐照对物性、化学结构和萃取与反萃性能的研究;辐解产物对金属离子的保留;萃取剂的净化以及辐射保护等。存在以下几点挑战:

(1) 目前对于萃取剂辐解产物的研究主要是利用多种分离分析手段,如气相色谱、液相色谱、质谱分析、红外光谱、色质联用分析、核磁分析、元素分析、酸碱滴定、电位滴定、同位素标记等。随着仪器分析的进展,对于复杂辐解产物的分析需要采用新的、灵敏的、可靠的分离与分析方法来提高分析结果的准确性和高效性。由于新的萃取剂不断被合成出来,大多数萃取剂的辐射稳定性比较高,所以目前面临的一个挑战就是如何分离和分析痕量的辐解产物并准确计算其 G 值;

(2) 对于辐解机理和辐解动力学的研究,除了 TBP 萃取体系研究比较系统和深入外,其他萃取体系(如冠醚体系、离子液体等)的辐照过程中萃取剂的活性粒子种类,萃取剂的辐

解动力学,以及萃取剂与辐解产物之间的相互作用等都是需要研究的课题;而对于迹中原初反应的研究所面临的挑战是需要超快的脉冲辐解技术,而目前国内还没有这类装置;

(3) 萃取剂与稀释剂的辐解产物对金属离子的保留和价态的影响等也是值得研究的课题,而且有关萃取剂的辐照后效应研究也很少;

(4) 如何预测萃取剂在核燃料循环中的使用寿命也是一个很大的挑战,能否利用计算机模拟计算与短期辐射稳定性实验相结合来预测萃取剂的长期使用稳定性是今后需要研究的问题。

4 结论和展望

对于乏燃料后处理中萃取剂的辐射化学研究,我国是从 20 世纪 50 年代末开始有文章发表,到现在将近 50 年。随着国家对核电站的积极发展,核燃料循环是迫切需要解决好的关键问题。而核燃料循环中的乏燃料处理需要采用环境污染小的处理技术,其中比较理想而绿色的萃取剂是采用离子液体与高效萃取剂相结合的萃取体系。因此有关离子液体萃取体系的辐射化学与萃取化学的研究是值得深入研究的发展方向。

参考文献:

- [1] Schulz W W, Navratil J D. Science and Technology of Tributyl Phosphate[J]. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1984.
- [2] 盛怀禹,向才立,陈耀焕,等.萃取剂的辐射稳定性研究(II):磷酸三正丁酯的辐解[J].原子能科学技术,1965,(6): 500-507.
- [3] 哈鸿飞,陈连仲,王裕新,等.磷酸三丁酯辐解产物中聚合体的研究[J].原子能科学技术,1981,(3): 349-355.
- [4] 朱建华,张钰华,魏根栓,等.TBP 辐照体系中强络合辐解产物的研究[J].核科学与工程,1982, 12 (4): 343-351.
- [5] 魏根栓,吴季兰.⁶⁰Co 辐照磷酸三丁酯形成三聚酸性磷酸酯的研究[J].核化学与放射化学,1984, 6 (3): 161-165.
- [6] 盛怀禹,向才立,辛模良.萃取剂的辐射稳定性研究(XII):磷酸三丁酯-水混合体系的辐解[J].原子能科学技术,1981,(1): 52-58.
- [7] 盛怀禹,聶崇实,李方琳,等.TBP-煤油-HNO₃-

- UO₂(NO₃)₂ 萃取体系 γ 辐解 (I): 辐解产物分析的研究[J]. 原子能科学技术, 1981, (6): 689-696.
- [8] 耿永勤, 尹淑瑶, 段凤玲, 等. TBP-煤油-HNO₃ 体系的辐解与水解[J]. 核化学与放射化学, 1982, 4 (4): 203-208.
- [9] 盛怀禹, 李芳琳, 曹焜明, 等. TBP-煤油-HNO₃-UO₂(NO₃)₂ 萃取体系 γ 辐解 (II): 乳化现象及乳化物的分析研究[J]. 原子能科学技术, 1982, 16 (1): 104-110.
- [10] 尹淑瑶, 耿永勤, 童天真, 等. 用 Hf 指数量度 30%TBP-煤油-HNO₃ 体系的辐照降解[J]. 原子能科学技术, 1980, (4): 358-361.
- [11] 耿永勤, 尹淑瑶, 张世煌, 等. 30%TBP-煤油-硝酸体系的辐照后效应[J]. 核化学与放射化学, 1981, 3 (2): 107-112.
- [12] 尹淑瑶, 童天真. 30%TBP-正十二烷-1N HNO₃ 体系中辐解强络合物性能研究[J]. 核化学与放射化学, 1983, 5 (4): 281-289.
- [13] 吴季兰, 魏金山. 30%TBP-正十二烷-2N HNO₃ 体系中磷酸三丁酯的硝基、硝酸酯化化合物的形成 (一) [J]. 核科学与工程, 1991, 11 (4): 370-375.
- [14] 魏金山, 吴季兰, 周维金. Purex 过程中影响分离的萃取剂辐解产物的研究[J]. 核化学与放射化学, 1993, 15 (1): 33-39.
- [15] 周金鹏, 童天真, 林漳基. 强辐照场下 Purex 过程溶剂的辐解研究: II TBP-正十二烷体系辐解生成强络合剂——单烷基长链酸性磷酸酯的研究[J]. 核化学与放射化学, 1993, 15 (2): 71-75.
- [16] 吴季兰, 哈鸿飞, 袁荣尧. 磷酸三丁酯-丁基磷酸二丁酯体系的辐解及能量转移的研究[J]. 核化学与放射化学, 1979, 1 (1): 19-27.
- [17] 吴季兰, 袁荣尧, 哈鸿飞. DBBP-TBP 体系及 C₆H₆-DBBP-TBP 体系辐射能量转移的研究[J]. 核化学与放射化学, 1980, 2 (1): 17-27.
- [18] 袁荣尧, 吴季兰. 正十二烷对磷酸三丁酯的辐射敏化作用及其消除[J]. 核科学与工程, 1983, 3 (1): 29-35.
- [19] 伊敏, 陈定芳, 哈鸿飞, 等. γ 辐照磷酸三丁酯-丙酮、磷酸三丁酯-二甲基亚砷体系能量转移动力学的研究[J]. 核科学与工程, 1985, 5 (2): 139-145.
- [20] 张旭家, 吴季兰, 魏金山, 等. γ 射线辐照磷酸三丁酯气相产物形成机理及其能量转移动力学[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1988, 6 (2): 27-33.
- [21] Jin H F, Pan X M, Wu J L, et al. Microsecond Pulse Radiolysis of Benzophenone Tributyl Phosphate System[J]. Radiat Phys Chem, 1996, 47 (6): 815-816.
- [22] Jin H F, Wu J L, Zhang X J, et al. The Examination of TBP Excited State by Pulse Radiolysis[J]. Radiat Phys Chem, 1999, 54 (3): 245-251.
- [23] 陈佩贤, 王效英. γ 辐照后 TBP-煤油对 ⁹⁵Zr 的萃取和保留[J]. 原子能科学技术, 1990, 24 (2): 48-53.
- [24] 陈佩贤, 王效英. 单长链烷基酸性磷酸酯对锆的萃取和保留[J]. 核化学与放射化学, 1991, 13 (1): 12-17.
- [25] 陈佩贤, 王效英. 十二碳异羟肟酸对锆的萃取和保留[J]. 核化学与放射化学, 1991, 13 (3): 150-156.
- [26] Lin N Y. Applied Radiation Chemistry-The Present Status in the Institute for Nuclear Research Academia Sinica (INRAS) [J]. Radiat Phys Chem, 1981, 18 (5-6): 1 263-1 270.
- [27] 向才立, 李方琳, 曹焜明, 等. 萃取剂的辐射稳定性研究 (X): 苯对磷酸三丁酯的辐射保护效应[J]. 原子能科学技术, 1980, 14 (3): 294-300.
- [28] 潘宪明, 刘克建, 吴季兰. γ 辐照 TBP 体系, TBP⁺ 离子分子与正穴清除剂三烷基胺, 反式二苯乙烯等的电荷转移[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1986, 4 (3): 8-17.
- [29] 伊敏, 王莉娅, 王文清. N, N'-二正丙基丁酰胺对辐照磷酸三丁酯的保护效应[J]. 物理化学学报, 1986, 2 (6): 499-503.
- [30] 魏根栓, 吴季兰, 潘宪明. γ 辐照 TBP-正十二烷体系酸性长链磷酸酯的抑制[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1986, (2): 22-27.
- [31] 逯迎冬, 何永克. 茛菪 N, N', N''-四丁基-3-氧-戊二酰胺 (TBOPDA) 气相辐解产物的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2002, 20 (3): 183-186.
- [32] 张晓岚, 杨燕琴, 吴明红, 等. N, N, N', N''-四丁基-3-氧-戊二酰胺的水解和辐解稳定性研究[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26 (3): 189-192.
- [33] 张晓岚, 包伯荣, 叶国安, 等. N, N, N', N''-四丁基-3-氧-戊二酰胺辐解机理的研究: II 液相辐解产物的定性分析[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, 23 (5): 282-286.
- [34] 张晓岚, 包伯荣, 叶国安, 等. N, N, N', N''-四丁基-3-氧-戊二酰胺辐解机理的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, 23 (5): 292-295.

- [35] Dai S, Ju Y H, Barnes C E. Solvent Extraction of Strontium Nitrate by a Crown Ether Using Room-Temperature Ionic Liquids[J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 1999, (8): 1 201-1 202.
- [36] Allen D, Baston G, Bradley A E, et al. An Investigation of the Radiochemical Stability of Ionic Liquids[J]. Green Chemistry, 2002, 4 (2): 152-158.
- [37] Bosse E, Berthon L, Zorz N, et al. Stability of [MeBu3N][Tf2N] Under Gamma Irradiation[J]. Dalton Trans, 2008, (7): 924-931.
- [38] Jin H, O'Hare B, Dong J, et al. Physical Properties of Ionic Liquids Consisting of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cation With Various Anions and the Bis (Trifluoromethylsulfonyl) Imide Anion With Various Cations[J]. J Phys Chem B, 2008, 112 (1): 81-92.
- [39] Asano A, Yang J F, Kondoh T, et al. Molar Absorption Coefficient and Radiolytic Yield of Solvated Electrons in Diethylmethyl (2-Methoxy) Ammonium Bis (Trifluoromethanesulfonyl) -Imide Ionic Liquid[J]. Radiat Phys Chem, 2008, 77 (10-12): 1 244-1 247.
- [40] Yang J F, Kondoh T, Norizawa K, et al. Picosecond Pulse Radiolysis: Dynamics of Solvated Electrons in Ionic Liquid and Geminate Ion Recombination in Liquid Alkanes[J]. Radiat Phys Chem, 2008, 77 (10-12): 1 233-1 238.
- [41] Kimura A, Taguchi M, Kondoh T, et al. Study on the Reaction of Chlorophenols in Room Temperature Ionic Liquids With Ionizing Radiation[J]. Radiat Phys Chem, 2008, 77 (10-12): 1 253-1 257.
- [42] 付海英, 吴国忠, 龙德武, 等. [Me3NC2H4OH]Zn2Cl5 水溶液的激光光解研究[J]. 化学学报, 2006, 64 (6): 483-488.
- [43] 徐静静, 吴国忠, 龙德武, 等. 离子液体[bmim][PF6]与乙腈混合体系中的激光光解研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27 (10): 1 936-1 938.
- [44] Qi M Y, Wu G Z, Chen S M, et al. Gamma Radiolysis of Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate[J]. Radiat Res, 2007, 167 (5): 508-514.
- [45] Qi M Y, Wu G Z, Li Q M, et al. Gamma-Radiation Effect on Ionic Liquid [bmim][BF4][J]. Radiat Phys Chem, 2008, 77 (7): 877-883.
- [46] Yuan L Y, Peng J, Xu L, et al. Influence of Gamma-Radiation on the Ionic Liquid [C4mim][PF6] During Extraction of Strontium Ions[J]. Dalton Trans, 2008, (45): 6 358-6 360.