

CMPO 修饰杯[4]芳烃对 三价 An/Ln 离子的萃取分离性能

杨亮¹, 刘俊¹, 羊衍秋¹, 方玉宇², 白冰²,
冯文^{2,3}, 袁立华², 罗顺忠^{1,*}

1. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川绵阳 621900;
2. 教育部辐射物理与技术重点实验室, 四川大学原子核科学与技术研究所, 四川成都 610064;
3. 四川大学化学学院, 四川成都 610064

摘要: 对正辛基苯基-*N,N'*-二异丁基胺甲酰甲基氧化膦(CMPO)是一种对镧系和锕系金属离子具有很好萃取效率的萃取剂。本工作以两种 CMPO 修饰杯[4]芳烃分子 a(上缘)和 b(下缘)为主体, 考察了其对于三价 ¹⁵²Eu 和 ²⁴¹Am 核素离子的萃取分离性能, 并对溶剂、酸度、盐析剂和时间等影响因素进行了研究。结果表明: 化合物 a 具有较好的 ²⁴¹Am 萃取分离选择性, 而正十二烷+正辛醇(体积比 1:1)为较合适的萃取溶剂, 同时在 $c(\text{H}^+)$ 为 1~2 mol/L、萃取时间为 10 min、 $c(\text{NaNO}_3) < 4$ mol/L 的条件下, 萃取剂达到最佳 ²⁴¹Am/¹⁵²Eu 分离性能。

关键词: 萃取分离; 杯[4]芳烃; CMPO; 镧系; 锕系

中图分类号: TL99 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2014)05-0289-06

doi: 10.7538/hhx.2014.36.05.0289

Extraction and Separation Properties of CMPO-Modified Calix[4]arenes Towards Actinide(III) and Lanthanide(III) Ions

YANG Liang¹, LIU Jun¹, YANG Yan-qiu¹, FANG Yu-yu², BAI Bing²,
FENG Wen^{2,3}, YUAN Li-hua², LUO Shun-zhong^{1,*}

1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;
2. Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;
3. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract: Carbamoylmethylphosphine oxide(CMPO) is very efficient in chelating cations of actinides and lanthanides. In the present paper, 2 CMPO modified calix[4]arenes a(at the

收稿日期: 2014-02-21; 修订日期: 2014-05-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91026022); 国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金资助项目(11076018)

作者简介: 杨亮(1985—), 男, 四川绵阳人, 助理研究员, 核燃料循环与材料专业

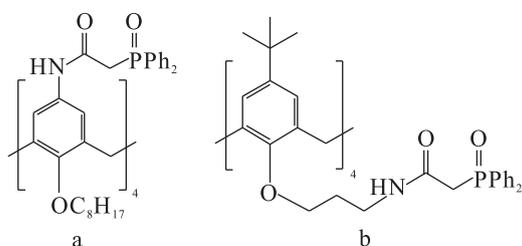
* 通信联系人: 罗顺忠(1955—), 男, 四川剑阁人, 研究员, 核燃料循环与材料专业, E-mail: luoshzh@caep.ac.cn

upper rim) and b(at the lower rim) were investigated for the extraction properties towards actinide $^{241}\text{Am}(\text{III})$ and lanthanide $^{152}\text{Eu}(\text{III})$. In addition, the influence of nitric acid concentration, extraction time, NaNO_3 concentration and different solvents upon extraction efficiency of $^{241}\text{Am}/^{152}\text{Eu}$ were studied. The results show that compound a exhibits very good selectivity in extraction of $^{241}\text{Am}(\text{III})$, and n-dodecane+n-octanol(1:1) is more suitable as solvent. Otherwise, on condition of $c(\text{H}^+) = 1\text{--}2 \text{ mol/L}$, 10 min extraction time, NaNO_3 concentration less than 4 mol/L, extraction agents achieve the best separation performance.

Key words: extraction separation; calix[4]arene; CMPO; lanthanide; actinide

三价次锕系元素 $\text{An}(\text{III})$ 与三价镧系元素 $\text{Ln}(\text{III})$ 分离是高放废液分离-嬗变的难点之一。由于 $\text{An}(\text{III})$ 在乏燃料中属于少量组分,通常采用选择性萃取 $\text{An}(\text{III})$ 的技术途径。但是,由于镧系和锕系均属于内过渡 f 区元素,电子构型和离子半径极为相似,分离难度大,目前还没有直接从乏燃料或 Purex 流程废液中选择性萃取 $\text{An}(\text{III})$ 的成熟技术。

杯芳烃是由苯酚和甲醛缩合而成的一类环状低聚物,通过杯芳烃骨架桥链修饰,骨架空腔尺寸调控和酚羟基(下缘)及其对位(上缘)官能团修饰,杯芳烃及其衍生物几乎能与所有金属阳离子形成配合物,研究发现,CMPO 对镧系和锕系金属有很好的萃取作用,但是辐射稳定性、选择性不好,当修饰在杯芳烃^[1]这样的预组织性较好的骨架上时,能够很好地选择性萃取镧系和锕系金属离子^[2-12]。本工作根据文献合成两种 CMPO 修饰的杯[4]芳烃衍生物 a 和 b^[13-16],化合物结构示意图于图 1。为寻找具有最佳 An/Ln 分离性能的萃取剂,本工作拟对两种化合物的 An/Ln 分离性能进行考察,并对萃取体系和酸度等影响因素进行研究。



a——CMPO 上缘修饰杯[4]芳烃
(CMPO- calix[4]arene at upper rim),
b——CMPO 下缘修饰杯[4]芳烃
(CMPO- calix[4]arene at lower rim)

图 1 CMPO 修饰杯[4]芳烃衍生物
Fig. 1 CMPO-modified calix[4]arenes

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

KS-II 康氏振荡器,上海跃进医疗仪器厂; Tricarb-3100TR 液闪仪,美国 PE 公司; IRIS Advantage 1000 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),美国热电公司。

无水三氯甲烷,使用 CaH_2 作为干燥剂,回流后蒸馏备用; ^{241}Am ,示踪量,1 MBq/L ($3.35 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$),放化纯,中国同位素公司; ^{152}Eu ,示踪量,1.8 MBq/L ($1.8 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$),放化纯,中国同位素公司;闪烁液,Ultima-Gold,PE 公司;其余试剂均为市售分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 镧系稳态离子萃取实验 称取一定量的化合物 a 和 b 溶解于三氯甲烷中,萃取时水相的金属离子浓度为 0.1 mmol/L,有机相化合物浓度为 1 mmol/L,温度保持在 25 °C 左右,震荡方式为竖直剧烈震荡,利用 ICP-AES 测试化合物 a、b 对镧系金属离子的萃取率。

1.2.2 放射性核素萃取实验 根据能斯特分配定律,在一定条件下,元素在共存相间分配达到平衡时,其放射性活度是一常数,可以得到分离因子 $\text{SF} (^{241}\text{Am}/^{152}\text{Eu})$ 和各分配比的计算公式:

$$\text{SF} (^{241}\text{Am}/^{152}\text{Eu}) = \frac{D(^{241}\text{Am})}{D(^{152}\text{Eu})} = \frac{N_{\text{org}}(^{241}\text{Am})/N_{\text{aq}}(^{241}\text{Am})}{N_{\text{org}}(^{152}\text{Eu})/N_{\text{aq}}(^{152}\text{Eu})}$$

式中: $D(^{241}\text{Am})$,萃取达平衡后 ^{241}Am 的分配比; $N_{\text{org}}(^{241}\text{Am})$,萃取平衡后有机相中测得的 ^{241}Am 放射性计数率, min^{-1} ; $N_{\text{aq}}(^{241}\text{Am})$,萃取平衡后水相中测得的 ^{241}Am 放射性计数率, min^{-1} ; $D(^{152}\text{Eu})$,萃取平衡后 ^{152}Eu 的分配比; $N_{\text{org}}(^{152}\text{Eu})$,萃取平衡后有机相中测得的 ^{152}Eu 放射性计数率, min^{-1} ; $N_{\text{aq}}(^{152}\text{Eu})$,萃取平衡后水相中测得的 ^{152}Eu 放射

性计数率, min^{-1} 。称取一定量化合物 a 和 b 溶解在三种不同的溶剂中, 分别配制不同酸度含 ^{152}Eu 和 ^{241}Am 的水相和不同浓度的 NaNO_3 水溶液, 在相比为1:1、温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 左右采用竖直震荡方式进行萃取实验, 一定时间后, 取出萃取管放入离心机中, $7\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 下离心 $5\ \text{min}$; 采集有机相和水相样品于玻璃闪烁瓶中利用液体闪烁仪进行放射性测量, 考察萃取体系、酸度、时间和盐析剂等对萃取分离性能的影响。

2 结果和讨论

2.1 对镧系元素萃取初步考察

利用 ICP-AES 分析, 初步考察了化合物 a 和 b 对镧系 (La^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Yb^{3+}) 金属离子的萃取性能, 萃取率 (E) 结果列入表 1。由表 1 可知: 在 $1\ \text{mol}/\text{L}$ 的 HNO_3 溶液中, 化合物 b 对镧系金属离子的萃取率很低, 不到 10% , 而化合物 a 对镧系元素有一定的萃取率, 但两种化合物对 Ln 的萃取率不高, 因此为找出最佳分离性能萃取剂还需要对镧系元素的萃取性能进行考核。

表 1 化合物 a、b 对几种金属离子的萃取率

Table 1 Extraction efficiency of compounds a and b to couples of metal ions

金属离子 (Metal ions)	$E/\%$	
	化合物 a(Compound a)	化合物 b(Compound b)
La^{3+}	95.5	2.8
Eu^{3+}	37.0	0.1
Yb^{3+}	52.0	5.1

注(Notes): 有机相(Organic phase) (CHCl_3): $c(\text{a}/\text{b}) = 10^{-3}\ \text{mol}/\text{L}$; 水相(Aqueous phase): $10^{-4}\ \text{mol}/\text{L}\ \text{Ln}^{3+} + 1\ \text{mol}/\text{L}\ \text{HNO}_3$

2.2 萃取时间的影响

在 HNO_3 酸度为 $2\ \text{mol}/\text{L}$ 时考察了萃取时

间对分配比的影响, 结果示于图 2。由图 2 看出, 化合物 a 和 b 的过程类似, 萃取很快便接近平衡, 随着萃取时间延长, 分配比则略有增加, 而分离因子则基本保持不变, $120\ \text{min}$ 后萃取便趋于平衡, 为避免溶剂挥发和强酸接触时间过长造成的影响, 萃取时间以 $10\ \text{min}$ 为宜。

2.3 萃取体系的选择

为检验有机萃取剂的三价 An/Ln 萃取分离性能, 选择 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 为镧系和镧系的代表元素, 分别以三氯甲烷(CHCl_3)、正十二烷+正辛醇(体积比 1:1, 下同)、1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[\text{HMIM}]\text{PF}_6$) + 三氯甲烷(5:3)为溶剂, 考察了化合物 a 和 b 对 $1\ \text{mol}/\text{L}$ 硝酸溶液中示踪量 ^{152}Eu 和 ^{241}Am 的分配比和分离因子, 考察了 TOPO 和 TBP 两种不同协萃体系的分离性能, 实验结果列入表 2。由表 2 可知, 在 $1\ \text{mol}/\text{L}$ 硝酸溶液中, 化合物 a 和 b 均在一定程度上对镧系元素 $\text{Am}(\text{III})$ 有较好的识别能力, 其中以正十二烷+正辛醇(1:1)为稀释剂, 萃取剂有较好的萃取性能, 虽然三氯甲烷体系也具有较好的溶解性和萃取分离性能, 但由于三氯甲烷的挥发性较强, 它并不适合作为乏燃料后处理流程中的稀释剂, 而在 $[\text{HMIM}]\text{PF}_6$ + 三氯甲烷(5:3)体系中, 虽然 $^{241}\text{Am}(\text{III})$ 和 $^{152}\text{Eu}(\text{III})$ 的分配比都有大幅提高, 但分离效果差, 无法达到 An/Ln 分离的效果。同时由表 2 可知, 对于化合物 b, 协萃剂 TOPO 或 TBP 的加入对萃取分离效果均有所改善, 在三氯甲烷和正十二烷/正辛醇体系中, $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 的分配比均略有上升, 但由于分配比过小, 因此缺乏实际意义, 而在 $[\text{HMIM}]\text{PF}_6$ / 三氯甲烷体系中, $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 的分配比提高 3 个量级, 但由于分配比均过大, 因此也缺乏实际意义。对于化合物 a, TOPO 的加入使 $D(\text{Eu}(\text{III}))$

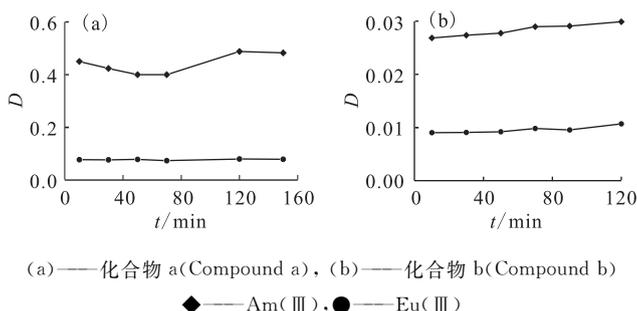


图 2 萃取时间对分配比的影响

Fig. 2 Effect of extraction time on distribution ratio

表 2 萃取体系对 Am/Eu 分离性能的影响

Table 2 Effect of extraction system on separation performance of Am/Eu

溶剂 (Solvents)	协萃剂 (Synergic reagents)	$c(\text{H}^+)/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	化合物 a (Compound a)			化合物 b (Compound b)		
			$D(\text{Am}(\text{III}))$	$D(\text{Eu}(\text{III}))$	SF(Am/Eu)	$D(\text{Am}(\text{III}))$	$D(\text{Eu}(\text{III}))$	SF(Am/Eu)
CHCl_3 (体系(System)A)		1	6.958 7	0.796 9	8.732	0.057	0.032	1.778
	TOPO	1	6.816 4	0.821 4	8.298	0.100	0.059	1.697
	TBP	1	5.802 5	0.690 9	8.398	0.080	0.046	1.726
正十二烷(n-dodecane)+		1	1.506 5	0.142 4	10.583	0.012 5	0.004 15	3.01
正辛醇(n-octyl alcohol) (体系(System)B)	TOPO	1	1.587 2	0.153 9	10.31	0.013 61	0.004 82	2.824
	TBP	1	1.517 6	0.142 2	10.674	0.018 13	0.006 56	2.765
[HMIM]PF ₆ +CHCl ₃ (体系(System)C)		1	43.777 8	13.607	3.217 4	64.810 2	132.582 6	0.488 9
	TOPO	1	36.454 3	14.182 3	2.570 5	100.033 3	191.469 5	0.522 6
	TBP	1	31.740 9	13.285 0	2.389 2	76.418 5	188.549 3	0.407 1

注(Notes): 1) a: $A, c(a) = 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $c(\text{TOPO}) = 3.766 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(\text{TBP}) = 3.958 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; B: $c(a) = 7.945 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TOPO}) = 4.123 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(\text{TBP}) = 3.77 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; C: $c(a) = 1.954 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $c(\text{TOPO}) = 4.017 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(\text{TBP}) = 3.920 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$;

2) b: $A, c(b) = 1.627 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $c(\text{TOPO}) = 3.942 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(\text{TBP}) = 3.916 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; B: $c(b) = 4.887 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TOPO}) = 1.021 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(\text{TBP}) = 9.49 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; C: $c(b) = 1.638 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $c(\text{TOPO}) = 4.035 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(\text{TBP}) = 3.747 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

略有增加, TBP 由于浓度极低, 并没有体现出协萃效果, 反而与萃取剂形成竞争, 造成分配比的降低。综合比较, 发现在正十二烷/正辛醇体系中, 化合物 a 具有更好的 Am/Eu 分离性能, 最大分离因子大于 10, 体现出较好的 Am(III) 选择性, 表明该化合物结构在分离镧系和镱系离子中在选择性上具有优越性, 化合物 a 和 b 结构中 CMPO 配位基团的柔顺性不同, 说明萃取剂分子的局部柔顺性可影响 An/Ln 的萃取分离, 这对于主体分子的设计和带来了一定的启示。

2.4 酸度对 Am/Eu 分离性能的影响

在正十二烷+正辛醇(1:1)稀释剂中, 考察

了水相 pH 值对化合物 a 和 b 萃取分离性能的影响, 实验结果列入表 3。由表 3 可知: 两种萃取剂的分配比和分离因子均受酸度影响明显; 化合物 b 的 $D(\text{Am}(\text{III}))$ 和 $D(\text{Eu}(\text{III}))$ 均随酸度的增加而上升明显, 而当 $c(\text{H}^+) = 4 \text{ mol/L}$ 时, 分配比依然很小 (< 0.2), 酸度增加的同时 SF(Am/Eu) 也呈缓慢下降趋势; 化合物 a 的 $D(\text{Am}(\text{III}))$ 和 $D(\text{Eu}(\text{III}))$ 也随 $c(\text{H}^+)$ 的增加而增加, 并在酸度 1~2 mol/L 时出现最大值, 随后呈逐渐下降趋势, 分离因子也是下降明显。这主要是由于化合物 a 结构中存在较多烷基支链, 在强酸溶液中的稳定性低于化合物 b, 随着酸性的增加, 结构遭到

表 3 pH 对 Am(III)、Eu(III) 分离性能的影响

Table 3 Effect of pH on separation performance of Am/Eu

$c(\text{HNO}_3)/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	CMPO			化合物 b(Compound b)			化合物 a(Compound a)		
	$10^4 D(\text{Am}(\text{III}))$	$D(\text{Eu}(\text{III}))$	SF(Am/Eu)	$D(\text{Am}(\text{III}))$	$D(\text{Eu}(\text{III}))$	SF(Am/Eu)	$D(\text{Am}(\text{III}))$	$D(\text{Eu}(\text{III}))$	SF(Am/Eu)
0.105	4.096	-	-	0.002 23	-	-	0.037 4	0.003 0	12.499
1.02	5.204	-	-	0.012 5	0.004 2	2.976	1.506 5	0.142 4	10.583
1.98	5.181	-	-	0.068 5	0.030 5	2.244	2.056 1	0.237 9	8.642
2.97	5.377	-	-	0.134 9	0.062 4	2.161	0.931 2	0.124 7	7.468
3.96	5.128	-	-	0.191 1	0.100 2	1.907	0.435 9	0.070 6	6.179

注(Notes): 溶剂: 正十二烷+正辛醇(Solvent: n-dodecane+n-octyl alcohol)(V/V=1:1); $c(\text{CMPO}) = 2.537 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{b}) = 4.867 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{a}) = 7.945 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; pH=1.98

破坏,从而造成分配比和分离因子的下降。因此 $c(\text{H}^+) = 1 \sim 2 \text{ mol/L}$ 时,有机萃取剂具有最佳的 An/Ln 分离效果。CMPO 小分子的萃取分离性能也在一定程度上受到酸度的影响,基本趋势与化合物 a 类似,但 CMPO 单体浓度需要达到 0.25 mol/L 时才能获得相当的萃取分配比, $\text{SF}(\text{An/Ln}) = 1.4 \sim 2^{[17]}$,表明通过将 CMPO 修饰到杯芳烃上可以更加高效的萃取分离 An/Ln。

2.5 盐析剂的影响

在 $c(\text{H}^+) = 2 \text{ mol/L}$ 时考察了盐析剂 NaNO_3 对化合物 a 和 b 萃取分离性能的影响,所得实验结果示于图 3。由图 3 可知,盐析剂 NaNO_3 的加入对化合物 a 的分离性能影响较为

明显, $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 的分配比均随着 NaNO_3 浓度的增加而上升, $D(\text{Am}(\text{III}))$ 上升尤为显著,当 NaNO_3 浓度增大到 4 mol/L 时, $D(\text{Am}(\text{III}))$ 达到 10 左右, $\text{Am}(\text{III})$ 萃取率大于 90%,但此时 $D(\text{Eu}(\text{III}))$ 大于 1,不利于 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 的分离,因此为达到较好的分离性能, NaNO_3 浓度以小于 4 mol/L 为宜。分离因子则随盐析剂浓度增加呈缓慢下降趋势,但 $\text{SF}(\text{Am/Eu})$ 依然大于 6,化合物 a 表现出对 $\text{Am}(\text{III})$ 较好的选择性。化合物 b 也表现出与 a 类似的行为,分配比和分离因子变化曲线均较为平缓,当 NaNO_3 浓度增加到 4 mol/L 时,分配比依然小于 0.5,萃取率和分离效果依然不高,表明化合物 b 在此核素浓度条件下并不适合作为 An/Ln 分离的有机萃取剂。

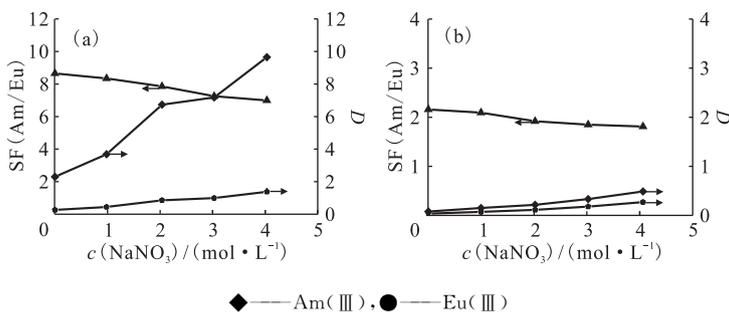


图 3 NaNO_3 浓度对分离性能的影响

Fig. 3 Effect of NaNO_3 concentration on distribution ratio and SF

2.6 萃取次数的影响

多级萃取有利于萃取率的提高,在正十二烷+正辛醇(1:1)体系中,用多级错流方式(相比 1:1)在 1 mol/L HNO_3 溶液中考察了萃取次数对两种化合物分配比和分离因子的影响,结果示于图 4。由图 4 可知,随着萃取次数的增加,

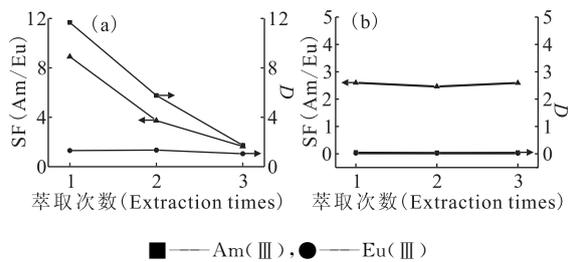


图 4 萃取次数对分离效果的影响

Fig. 4 Effect of extraction times on extraction efficiency

$D(\text{Am}(\text{III}))$ 从 11 下降到 1.7,而 $D(\text{Eu}(\text{III}))$ 降低并不显著,因此分离因子 $\text{SF}(\text{Am}/\text{Eu})$ 也下降明显,从 9 下降到 1.6 左右,主要是因为化合物 a 对 $\text{Am}(\text{III})$ 的萃取选择性较好,初次萃取后便使水相中 ^{241}Am 浓度大幅降低, Am/Eu 浓度比显著降低,虽然有机相中萃取剂浓度不变,但离子浓度过低,萃取难度增加,从而造成分配比和分离因子的下降。随着萃取次数的增加, $\text{Am}(\text{III})$ 的萃取率逐渐增大,三级萃取即可使 $\text{Am}(\text{III})$ 的总萃取率大于 99%,基本可实现 $\text{Am}(\text{III})$ 的定量萃取,但分离效果却受到影响。而化合物 b 对 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 的萃取率均不高,水相中金属离子浓度下降不明显,萃取次数的增加并没有对其分离效果产生显著影响。

3 结论

采用 ICP-AES 和放射性核素分析两种方法对两种 CMPO 修饰杯[4]芳烃衍生物的 An/Ln

萃取分离性能进行了考察,并对萃取体系、时间、酸度和盐析剂等影响因素进行了研究。结果表明,正十二烷+正辛醇(体积比 1:1)可作为合适的萃取溶剂,而 TOPO 或 TBP 等协萃剂的加入并没有明显改善萃取剂的分离性能,在酸度 1~2 mol/L、 $c(\text{NaNO}_3) < 4$ mol/L 时,萃取剂性能达到最佳。综合比较,CMPO 上缘修饰杯[4]芳烃 a 具有较好的三价 An/Ln 萃取分离性能。

参考文献:

- [1] Asfari Z, Böhmer V, Harrowfield J, et al. Calixarenes 2001[C]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001: 1-238.
- [2] Lambert T N, Jarvinen G D, Gopalan A S. Syntheses of some new polyaminocarboxylate and CMPO Calix[4]arene chelators for the selective extraction of actinide ions[J]. Tetrahedron Letters, 1999, 40: 1613-1616.
- [3] Horwitz E P, Kalina D G, Diamond H, et al. Nitrate ion effects on uranium chemistry in the tributylphosphate-dodecane system[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1985, 3: 75-109.
- [4] 羊衍秋,罗顺忠,杨通在,等. 杯芳烃衍生物萃取剂分离 An(III)/Ln(III)[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1345-1354.
- [5] Sansone F, Fontanella M, Casnati A, et al. CMPO-substituted calix[6]-and calix[8]arene extractants for the separation of $\text{An}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ from radioactive waste[J]. Tetrahedron, 2006, 62: 6749-6753.
- [6] Alok R, Venkatesan K A, Srinivasan T G, et al. Room temperature ionic liquid diluent for the extraction of Eu(III) using TRU-EX extractants[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 290: 215-219.
- [7] Sharova E V, Artyushin O I, Turanov A N, et al. N-Tris[(2-aminoethyl)-2-(diphenylphosphoryl)acetamide]-novel CMPO tripodand: synthesis, extraction studies and luminescent properties of lanthanide complexes[J]. Cent Eur J Chem, 2012, 10(1): 146-156.
- [8] Tkac P, Vandegrift G F, Lumetta G J. Study of the interaction between HDEHP and CMPO and its effect on the extraction of selected lanthanides[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 10433-10444.
- [9] Agafonova-Moroz M S, Krasnikov L V, Mishina N E. Extraction of Eu and Am with extractants based on carbamoyl phosphine oxide (CMPO) [J]. Radiochem, 2009, 51(4): 403-405.
- [10] Alok R, Venkatesan K A, Srinivasan T G. Extraction and third phase formation behavior of Eu(III) in CMPO-TBP extractants present in room temperature ionic liquid[J]. Sep Purif Technol, 2011, 76: 238-243.
- [11] Schmidt C, Saadioui M, Böhmer V, et al. Modification of calix[4]arenes with CMPO-functions at the wide rim: synthesis, solution behavior, and separation of actinides from lanthanides[J]. Org Biomol Chem, 2001: 4089-4096.
- [12] Peters C, Braekers D, Kroupa J, et al. CMPO-calix[4]arenes and the influence of structural modifications on the Eu(III), Am(III), Cm(III) separation[J]. Radiochim Acta, 2008, 96: 203-210.
- [13] Arnaud-Neu F, Böhmer V, Dozol J F, et al. Calixarenes with diphenylphosphoryl acetamide functions at the upper rim: a new class of highly efficient extractants for lanthanides and actinides[J]. J Chem Soc, Perkin Trans 2, 1996(6): 1175-1182.
- [14] Barbosa S, Carrera A, Matthews G, et al. Calix[4]arenes with CMPO functions at the narrow rim: synthesis and extraction properties[J]. J Chem Soc, Perkin Trans 2, 1999(4): 719-724.
- [15] Dudic M, Colombo A, Sansone F, et al. A general synthesis of water soluble upper rim calix[n]arene guanidinium derivatives which bind to plasmid DNA[J]. Tetrahedron, 2004, 60(50): 11613-11618.
- [16] Chu H Z, He L T, Jiang Q, et al. CMPO-calix[4]arenes with spacer containing intramolecular hydrogen bonding: effect of local rigidification on solvent extraction towards f-block elements[J]. J Hazard Mater, 2014, 264: 211-218.
- [17] Matthews S E, Saadioui M, Bohmer V, et al. Conformationally mobile wide rim carbamoylmethylphosphine oxide (CMPO)-calixarenes [J]. Prakt Chem, 1999, 341: 264-273.